ENTROPIEPRINZIP UND GESCHLOSSENES GLEICHUNGSSYSTEM

VON

ERWIN LOHR

VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 20. JÄNNER 1916

Einleitung.

Zwei Prinzipien von weittragendster Bedeutung beherrschen die moderne Physik, ja die moderne Naturwissenschaft überhaupt; das Energieprinzip und das Entropieprinzip. Über beide fundamentalen Prinzipien ist so ungemein viel und nach den verschiedensten Richtungen hin gearbeitet worden, daß es fast vermessen erscheint, über solchen Gegenstand noch etwas wesentlich Neues sagen zu wollen. Wenn ich es trotzdem unternehme, die Resultate mehrjähriger Arbeit auf diesem Gebiete in der folgenden Abhandlung zusammenzufassen, so dürfte eine Präzisierung dessen, worauf es mir bei meinen Untersuchungen in erster Linie ankam, nicht überflüssig sein.

Es ist bekannt, daß das Energieprinzip lange in seiner Integralform stecken blieb, hatte man sich doch sogar bis zu der Behauptung verstiegen: die Energie des »Weltalls« sei konstant. Heute ist die Fassung des Energieprinzips, vorzüglich durch die Arbeiten G. Jaumann's, zur Differentialform durchgedrungen. Diesem Forscher verdanken wir auch die in ihrer Einfachheit und Vollendung klassisch zu nennende Formulierung der Energiegleichung:

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{s} = 0,$$

wo E die gesamte Energie pro Volumeinheit, $\mathfrak{s}$ den Energiefluß pro Flächen- und Zeiteinheit bedeutet.

Dieselbe Entwicklung, welche das Energieprinzip schon durchgemacht hat, stand dem Entropieprinzip noch bevor. Wieder war es G. Jaumann, der in seiner Arbeit »Geschlossenes System physikalischer und chemischer Differentialgesetze«[1] den ersten Schritt in dieser Richtung tat. Auch die, nunmehr naheliegende, der Energiegleichung analoge Formulierung des Entropiesatzes:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S} - F = 0,$$

wo S die Entropie pro Volumeinheit, $\mathfrak{S}$ den Entropiefluß pro Flächen- und Zeiteinheit und F eine stets positive Funktion bedeutet, ist schon in der zitierten Arbeit zu finden. Es ist natürlich kein Zufall, daß

[1] Wiener Berichte CXX, Abt. II *a*, p. 509 u. f.

gerade dieser Forscher zur vollendeten Differentialform der beiden Hauptsätze gelangte; hängt doch Sinn und Bedeutung dieser Formen auf das engste mit dem Vorhandensein eines geschlossenen Systems von Differentialgesetzen zusammen. Gerade die Jaumann'sche Theorie aber und bisher nur diese, verfügt über ein derartiges, hinreichend weit und konsequent ausgebautes System.

Unter einem geschlossenen System verstehen wir mit Jaumann eine Anzahl von Nahewirkungsgesetzen, welche ein bestimmtes, möglichst weites Gebiet von Naturerscheinungen selbständig, das heißt ohne daß man die aus den Gleichungen gezogenen Folgerungen noch durch außerhalb jener liegende Tatsachen beziehungsweise Hypothesen ergänzen müßte, beschreiben und erklären.

Als erste und wichtigste Deduktion muß aus dem geschlossenen System, und zwar lediglich aus der Form der Gleichungen, ohne Rücksicht auf spezielle Anfangs- und Randwerte, die Energiegleichung folgen.

Man wird konsequenterweise verlangen müssen, daß das geschlossene System gleicherart auch die Deduktion der Entropiegleichung gestatte. Das hat Jaumann auch angestrebt, aber noch nicht erreicht. Der Sache wegen und ohne die, auch auf diesem Gebiete, großen Verdienste Jaumann's zu schmälern, seien die Mängel der betreffenden Überlegungen kurz erwähnt.

Schon die Fassung des Entropiebegriffes erreicht, wie man bei der Lektüre der zitierten Kapitel rasch erkennt, nicht jene volle Schärfe und Klarheit, wie sie Jaumann beim Energiebegriff so vorzüglich gelungen ist. Dies steht im Zusammenhange mit dem Kernübel, dem nachträglichen, teilweisen Fallenlassen der Differentialform. Jaumann sieht sich mehrfach, und zwar in sehr wichtigen Fällen gezwungen, die stets positive Funktion F durch ein Raumintegral zu ersetzen, dessen Positivbleiben er dann fordert. Hiedurch ist aber schon, wie wir noch sehen werden, eine vollständige, konsequente Deduktion der Entropiegleichung, allein aus der Form der Differentialgleichungen, prinzipiell aufgegeben.

Die erwähnten, nicht bewiesenen und so weit ich sehen kann auch nicht beweisbaren Forderungen enthalten gerade das, was deduktiv aus den Gleichungen selbst folgen sollte. Schließlich sei als ein Versehen erwähnt, daß die innere Energie bei Jaumann auch von den elektromagnetischen und den sogenannten stofflichen Variablen abhängt, ohne daß darauf bei den späteren Rechnungen Rücksicht genommen würde.

Trotz dieser Mängel bleibt es Jaumann's großes Verdienst, das Ziel gesteckt, den Weg skizziert und die Überzeugung ausgesprochen zu haben, daß sich diese Skizze schon in irgend einer Weise vollständig durchführen lassen werde. War die Durchführung auch nicht ganz so einfach, mußten auch noch viele Hindernisse überwunden, ja eine mehr minder tiefgreifende Umgestaltung des ursprünglichen Gleichungssystems vorgenommen werden, um das gesteckte Ziel wirklich zu erreichen, so ist der schließliche Erfolg doch ein Beweis dafür, daß im wesentlichen das Richtige gewollt und der bezüglich der Durchführbarkeit geäußerte Optimismus in gewissem Sinne berechtigt war.

Aus den obigen Ausführungen ergibt sich von selbst die Aufgabe, die ich zu lösen hatte.

Mit der Differentialform des Entropieprinzips mußte vollständig und lückenlos Ernst gemacht werden. Das konnte nur unter Zugrundelegung eines bestimmten geschlossenen Gleichungssystemes geschehen, als solches bot sich mir derzeit nur das Jaumann'sche dar. Auch dieses mußte noch vielfach umgestaltet werden und es erfüllte so der Entropiesatz sofort seine wichtige Mission, neben dem Energiesatze als heuristisches Prinzip erster Ordnung zu fungieren. Es wäre selbstverständlich zuviel gesagt, wollte man behaupten, daß gerade nur dieses System mit den Differentialformen des Energie- und Entropieprinzips im Einklang stehen kann. Beschäftigt man sich aber, wie ich es tun mußte, lange und eingehend mit solchen Gleichungssystemen, so erkennt man, daß der vorhandene Spielraum, will man seine Zuflucht nicht zu sehr komplizierten und gekünstelten Formen nehmen, auch kein allzu großer ist.

Jedenfalls wird jede andere Theorie, will sie auf Geschlossenheit Anspruch machen, ihre Übereinstimmung mit den beiden Fundamentalprinzipien in ebenso exakter Form nachweisen müssen, wie es im Folgenden für die Jaumann'sche Theorie gezeigt werden soll; eben darum aber geht die Bedeutung der vorzutragenden Untersuchungen über den Rahmen der ihnen zugrundeliegenden speziellen Theorie hinaus.

Ich erinnere mich, daß Ludwig Boltzmann eine seiner Vorlesungen über Maxwell'sche Theorie mit der Aufforderung begann, man möge zunächst alles zu vergessen trachten, was man bisher über Elektrizitätslehre gehört hatte. In einen ähnlichen Zustand suchte ich mich mutatis mutandis bei dieser Arbeit über das Entropieprinzip zu versetzen und eine ähnliche Bitte möchte ich auch an meine geehrten Leser richten. Es schien mir, wollte ich bis zum Ziele durchdringen, unerläßlich, so selbständig als nur möglich vorzugehen, um nicht durch altgewohnte Bahnen vom neuen Wege abgelenkt zu werden.

Es ist bei einem so wichtigen und vielbearbeiteten Gebiete selbstverständlich, daß vielfach Altvertrautes, wenn auch meist in neuem Gewande wiederkehrt, doch kommt es bei solchem Gegenstande auch auf Nuancen an. Vollständig neu ist jedenfalls die Lösung des gestellten Problems als solche und ebenso neu und für die Jaumann'sche Theorie wichtig sind alle jene Abänderungen derselben, zu welchen ich gerade durch das Entropieprinzip veranlaßt wurde.

I. Allgemeines.

1. Die Differentialformen des Energie- und Entropiesatzes.

Wir haben von den Differentialformen der beiden Fundamentalprinzipien:

$$\frac{\delta E}{\delta t} + \operatorname{div} \mathfrak{s} = 0 \qquad 1)$$

$$\frac{\delta S}{\delta t} + \operatorname{div} \mathfrak{S} - F = 0 \qquad 2)$$

schon in der Einleitung gesprochen und dort auch die Bedeutung der einzelnen Größen angegeben. Die auftretenden Fluxionen sind die sogenannten »körperlichen«, welche durch die Relation

$$\frac{\delta E}{\delta t} = \frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} (\mathfrak{v} E) \qquad 3)$$

definiert werden, wo $\frac{\partial}{\partial t}$ die lokale Fluxion und $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit ist und deren Bedeutung in der Beziehung

$$\frac{\delta}{\delta t} \int_V E dv = \int_V \frac{\delta E}{\delta t} dv \qquad 4)$$

liegt.

Gleichung 4) sagt aus: die Fluxion eines Volumintegrales, dessen Randfläche in den Körperelementen festliegt, ist gleich dem Volumintegral über die entsprechende körperliche Fluxion.

Wie man aus 3) erkennt, könnte man 1) und 2) ohneweiters auch in der Form schreiben:

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{s}' = 0 \qquad 5)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S}' - F = 0, \qquad 6)$$

wo dann

$$\mathfrak{s}' = \mathfrak{s} + E\mathfrak{v} \quad \text{und} \quad \mathfrak{S}' = \mathfrak{S} + S\mathfrak{v}$$

ist.

Der Unterschied zwischen den beiden Formen besteht einfach darin, daß sich 1) und 2) auf Körperelemente, 5) und 6) auf Raumelemente beziehen.

Betrachten wir einen beliebigen, ruhenden oder bewegten Körper, so ist

$$\int_V \frac{\partial E}{\partial t}\, dv + \int_V \operatorname{div} \mathfrak{s}\, dv = 0 \tag{7}$$

oder nach 4) und dem Gauß'schen Satze

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V E\, dv + \int_O d\mathfrak{o} \,.\, \mathfrak{s} = 0. \tag{8}$$

Ist das Oberflächenintegral $\int_O d\mathfrak{o}\,.\,\mathfrak{s} = 0$, das heißt, strömt durch die gesamte Oberfläche im ganzen Energie weder ein noch aus, so bleibt $\int_V E\, dv$, also die Gesamtenergie des betrachteten Körpers konstant.

In derselben Weise folgt aus 2):

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V S\, dv + \int_O d\mathfrak{o}\,.\,\mathfrak{S} - \int_V F\, dv = 0, \tag{9}$$

das heißt die Gesamtentropie eines Körpers, durch dessen Oberfläche in Summa keine Entropieströmung stattfindet, kann nur wachsen.

Bedeutet nun F nicht eine stets positive Funktion, so kann der Entropiesatz jedenfalls nicht für jeden beliebigen körperlichen Raum, sondern höchstens für bestimmte Räume richtig sein.

Nehmen wir an, die Verhältnisse lägen so, daß sich für praktisch gegebene Fälle immer ein Raum angeben läßt, innerhalb dessen die Integralform des Entropieprinzips richtig bleibt, so kann doch ein solcher Satz nie allgemein, lediglich aus der Form der Gleichungen erschlossen werden. Wird doch verlangt, daß wenn F irgendwo negativ wird, dasselbe gleichzeitig an anderen Orten hinreichend stark positiv bleibe; das aber kann aus der Form von Nahewirkungsgleichungen niemals folgen. Drastisch gesprochen, weiß ja, wegen der endlichen Ausbreitungsgeschwindigkeit aller Zustandsänderungen, ein Raumpunkt vom anderen gar nicht, was dort gleichzeitig vorgeht.

Wir müssen und werden also in dieser Arbeit an der Differentialform des Entropieprinzips strenge festhalten.

Gelingt die Deduktion unserer Entropiegleichung aus dem geschlossenen System, so ist damit die Existenz einer Zustandsfunktion sichergestellt, deren Volumintegral über jeden Körper, für welchen $\int_O d\mathfrak{o}\,.\,\mathfrak{S} = 0$ bleibt, nur wachsen kann. Dieses Ergebnis involviert aber nur dann den vollständigen Entropiesatz, wenn überdies die Zustandsfunktion bestimmten Forderungen genügt, wie sie sich aus den Überlegungen des nächsten Artikels ergeben werden.

2. Das Entropieprinzip und seine Erfahrungsgrundlagen.

Die Wurzel des Entropieprinzips liegt in der Erkenntnis, daß es in der Natur irreversible Prozesse, das heißt solche, welche auf keine Weise vollständig rückgängig gemacht werden können, gibt. Mathematisch wird sich diese Erkenntnis notwendig in dem Auftreten einer eindeutigen Zustandsfunktion äußern, deren Raumintegral[1] mit der Zeit entweder nur zu- oder nur abnehmen kann. Wäre die Funktion nicht eindeutig, so würden demselben Zustande mehrere Werte derselben entsprechen, und so könnte daher, trotz einsinniger Veränderung der Funktion, genau der gleiche Zustand wiederkehren: der Prozeß, welcher irreversibel sein sollte, wäre rückgängig gemacht.

---

[1] Unter Raumintegral soll hier immer das Integral über einen körperlichen Raum verstanden werden, der entropisch abgeschlossen ist, für welchen also $\int_O d\mathfrak{o}\,.\,\mathfrak{S} = 0$ bleibt.

Der prinzipielle Charakter des Satzes, daß gewisse Prozesse auf keine Weise vollständig rückgängig gemacht werden können, also die über die Einzelerfahrungen hinausgehende Sicherheit, welche wir dieser Erkenntnis zuschreiben, hängt wesentlich mit der Überzeugung von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art zusammen; ganz ebenso wie das Energieprinzip auf die Überzeugung von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art gegründet ist.

Es ist ganz gut denkbar, daß es außer der Energiefunktion noch andere eindeutige Zustandsfunktionen gibt, deren Raumintegrale konstant bleiben und es ist ebenso denkbar, daß es außer der Entropiefunktion noch andere eindeutige Zustandsfunktionen gibt, deren Raumintegrale mit der Zeit entweder nur zu- oder nur abnehmen. Was die Energie- und Entropiefunktion vor anderen solchen Funktionen auszeichnet, ist eben ihr Zusammenhang mit dem Perpetuum mobile erster beziehungsweise zweiter Art.

Planck drückt die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art durch folgenden Satz aus: »Es ist unmöglich eine periodisch funktionierende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.«

Nehmen wir an, S sei eine eindeutige Funktion der Temperatur T und gewisser anderer Zustandsvariablen $\sigma_1, \ldots \sigma_n$. Kommt unter den σ das Gravitationspotential nicht vor, so sollen nach Hebung der Last alle σ dieselben Werte haben wie vorher, lediglich die Temperatur eines gewissen Raumteiles, des Wärmereservoirs, wird gesunken sein. Ist also die Entropiefunktion $S(T, \sigma_1 \ldots \sigma_n)$ so beschaffen, daß sie bei konstanten σ mit zunehmender Temperatur wächst, mit abnehmender abnimmt, dann enthält die Aussage — das Volumintegral der Entropiefunktion kann nur zunehmen — den Planck'schen Satz.

Ersetzen wir die Planck'sche Behauptung durch die praktisch äquivalente: Es ist unmöglich eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Erzeugung von Bewegungsenergie und Abkühlung eines Wärmereservoirs. Dieser Satz folgt wie der obige aus den Eigenschaften der Entropiefunktion, vorausgesetzt, daß sie diesmal nicht von der Geschwindigkeit abhängt, dafür können jetzt die σ auch das Gravitationspotential enthalten.

Erwähnt sei, daß derselbe Satz auch aus der Existenz einer Funktion S folgen würde, welche etwa von $\mathfrak{v}^2, \sigma_1 \ldots \sigma_n$, aber nicht von der Temperatur abhängt, die mit zunehmendem $\mathfrak{v}^2$ abnimmt und deren Raumintegral wieder nur wachsen kann.

Ist S eine Funktion sämtlicher Zustandsvariablen, so folgt unser Satz a fortiori, wenn S sowohl mit abnehmendem T als mit zunehmendem $\mathfrak{v}^2$ abnimmt. Der Satz kann auch noch folgen, wenn das nicht der Fall ist; es muß ja nur gezeigt werden, daß bei dem als unmöglich zu erweisenden Prozesse das betreffende Raumintegral abnehmen müßte. Aufschluß darüber, ob dies für eine spezielle, explizit gegebene Funktion S zutrifft oder nicht zutrifft, wäre aus energetischen Überlegungen zu gewinnen.

Wir haben heute die Überzeugung, daß die Energie eine Funktion sämtlicher Zustandsgrößen sein muß. Dies folgt aber keineswegs aus der bloßen Erkenntnis von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art. Es wäre ja ganz gut denkbar, daß es Zustandsgrößen gibt, die mit mechanischer Arbeit und ihren Umwandlungen nichts zu tun haben. Erst die Gesamtheit der physikalischen Erfahrungen führt uns zu der Einsicht, daß dem nicht so ist, daß es solche Zustandsgrößen, soweit unsere Erfahrung reicht, nicht gibt.

Ganz ebenso verhält es sich auch mit der Entropie. Die nackte Tatsache der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art liefert, wie wir eben sahen, nur gewisse Bedingungen, denen die Entropiefunktion zu genügen hat, ohne aber den Charakter ihrer Abhängigkeit von den Zustandsgrößen vollständig festzulegen. Wieder wird hierüber nur die Gesamtheit unserer physikalischen Erkenntnisse, welche gerade in einem geschlossenen Systeme besonders klar und übersichtlich zusammengefaßt erscheint, Aufschluß geben können.

Legt auch der Umstand, daß die Energie von allen Zustandsvariablen abhängt, die Forderung einer ebenso allgemeinen Entropiefunktion nahe, so zeigt doch diese Funktion andrerseits so starke Besonderheiten, daß man nach den Überlegungen dieses Artikels schon von vornherein dazu neigt, in

der Entropie eine speziellere Funktion zu sehen, welche nur eine bestimmte Gruppe von Zustandsgrößen umfaßt.

Wir werden unter Zugrundelegung unseres geschlossenen Systems tatsächlich dazu geführt werden, die Entropie lediglich als Funktion einer gewissen Gruppe von Zustandsvariablen zu definieren. Da unter diesen Variablen die Geschwindigkeit nicht vorkommen wird, ist die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile zweiter Art erwiesen, wenn S mit zunehmender Temperatur zunimmt und das Raumintegral von S nur wachsen kann.

Zum Schlusse dieses Artikels sei noch darauf hingewiesen, daß ein großer Teil technischer Arbeit nicht zum Heben von Lasten oder zur Erzeugung anderer Energieformen verwendet, sondern vielmehr, sei es durch Reibung, sei es auf andere Weise, wieder in Wärme rückverwandelt wird. Es wäre also ein technisches Perpetuum mobile denkbar, welches etwa auf Kosten seiner eigenen Reibungswärme betrieben würde. Soll auch ein solches, als allen unseren Erfahrungen widersprechend, ausgeschlossen bleiben, so muß, damit ein stationärer Zustand der angegebenen Art unmöglich sei, die Funktion F so beschaffen sein, daß das Raumintegral von S, bei derartigen Prozessen, tatsächlich wächst und nicht etwa bloß konstant bleibt.

3. Irreversible Energieumsätze.

Nach den Erörterungen des vorigen Artikels ist der wesentliche Inhalt des Entropieprinzips eine Aussage über die Richtung der in der Natur tatsächlich eintretenden Energieumsätze.

Es gibt zwei und nur zwei Arten von Energieumsätzen:

Die Energietransformation innerhalb eines und desselben Materienelements

$$\frac{\partial E_1}{\partial t} = -\frac{\partial E_2}{\partial t} \tag{10}$$

und den Energiefluß von einem Materienelement zum benachbarten

$$\frac{\partial E_1}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathfrak{s}_1 . \tag{11}$$

Eine irreversible Energietransformation liegt zweifellos vor, wenn etwa aus dem Gleichungssysteme folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_1}{\partial t} + F^2 &= 0 \\ \frac{\partial E_2}{\partial t} - F^2 &= 0 . \end{aligned} \tag{12}$$

In diesem Falle ist E_2 eine eindeutige Funktion des Zustandes, welche nur zunehmen kann.

Dasselbe gilt auch noch, wenn zum Beispiel die Energiegleichung die Zerlegung gestattet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{s}_1 + F^2 &= 0 \\ \frac{\partial E_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{s}_2 - F^2 &= 0 . \end{aligned} \tag{13}$$

Die zweite Gleichung hat in diesem Falle direkt die Form der Entropiegleichung und sagt aus, daß das Raumintegral von E_2 nie abnimmt.

Die Irreversibilität beruht auch jetzt wieder lediglich auf irreversiblen Energietransformationen.

Zum zeiten Falle übergehend betrachten wir die Gleichung:

$$\frac{\partial E_1}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{s}_1 = 0, \tag{14}$$

sie hat die Form der allgemeinen Energiegleichung und es folgt sofort, daß das Raumintegral von E_1 konstant bleibt. Die irreversible Natur des Vorganges kann also nur darin zum Ausdrucke kommen, daß E_1 einer bestimmten Verteilung im Raume zustrebt.

Fassen wir das Vektorfeld des Energieflusses ins Auge; wir können es, wie jedes unbegrenzte, bis auf einzelne Flächen stetige und stets endliche Vektorfeld, in ein wirbelfreies und ein quellenfreies zerlegen; diese Zerlegung ist für ein unbegrenztes Feld nur auf eine einzige Weise möglich.

Setzen wir dementsprechend:

$$\mathfrak{s}_1 = -\nabla \sigma_1 + \mathrm{rot}\, \mathfrak{a}_1, \tag{15}$$

so folgt:

$$\mathrm{div}\, \mathfrak{s}_1 = -\mathrm{div}\, \nabla \sigma_1. \tag{16}$$

Die Energie E_1 wird demnach immer abströmen von Stellen, wo σ_1 Maxima besitzt und Stellen zuströmen, wo Minima vorhanden sind. Trotzdem ist die Energieströmung im allgemeinen, wenn auch nicht direkt, so doch indirekt reversibel. Wäre zum Beispiel E_1 proportional mit $\sigma_1\, \sigma_2$, so ist folgende Umkehrung denkbar: Der Prozeß verläuft eine Zeitlang nach Gleichung 14), dann wird die Energieströmung in geeigneter Weise unterbrochen; nunmehr erzwingen wir bei konstantem E_1 durch entsprechende Vergrößerung beziehungsweise Verkleinerung von σ_2 eine Vertauschung der Maxima und Minima; dann geben wir die Energieströmung wieder frei, welche jetzt im entgegengesetzten Sinne erfolgen wird; schließlich stellen wir bei konstantem E_1 wieder überall die ursprünglichen Werte von σ_1, σ_2 her.

Anders steht es jedoch, wenn E_1 die Form hat $E_1 = \rho\varphi(\sigma_1)$, wo ρ die Dichte, $\varphi(\sigma_1)$ eine eindeutige Funktion von σ_1 bedeutet. In diesem Falle wird, wenn wir noch die Gültigkeit der Kontinuitätsgleichung annehmen, die durch Gleichung 14) gegebene Energieströmung wirklich irreversibel, also auf keine Weise vollständig rückgängig zu machen sein.

Um dies zu erkennen, bilden wir:

$$\frac{1}{\sigma_1}\frac{\partial E_1}{\partial t} - \frac{1}{\sigma_1}\,\mathrm{div}\,\nabla\sigma_1 = 0 \tag{17}$$

mittelst der Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathrm{div}\, \mathfrak{v}\rho = \frac{d\rho}{\partial t} + \rho\, \mathrm{div}\, \mathfrak{v} = 0, \tag{18}$$

wo $\frac{d}{dt}$ die durch

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathfrak{v}\,.\,\nabla\rho$$

definierte totale Fluxion bedeutet, erhalten wir:

$$\frac{\partial E_1}{\partial t} = \frac{dE_1}{dt} + E_1\, \mathrm{div}\, \mathfrak{v} = \frac{dE_1}{dt} - \varphi(\sigma_1)\frac{d\rho}{dt} = \rho\frac{d\varphi(\sigma_1)}{dt}. \tag{19}$$

Nennen wir

$$\int \frac{d\varphi(\sigma_1)}{\sigma_1} = \Phi(\sigma_1),$$

so ist auch $\Phi(\sigma_1)$ eine eindeutige Funktion von σ_1 und es folgt aus 19)

$$\frac{1}{\sigma_1}\frac{\partial E_1}{\partial t} = \rho\frac{d\Phi(\sigma_1)}{dt} \tag{20}$$

und weiter mit Rücksicht auf 18)

$$\rho\frac{d\Phi(\sigma_1)}{dt} = \frac{\partial \rho\Phi(\sigma_1)}{\partial t}, \tag{21}$$

schließlich ist:

$$-\frac{1}{\sigma_1}\operatorname{div}\nabla\sigma_1 = \operatorname{div}\left(-\frac{\nabla\sigma_1}{\sigma_1}\right) - \left(\frac{\nabla\sigma_1 \,.\, \nabla\sigma_1}{\sigma_1^2}\right) \qquad 22)$$

und wir erhalten:

$$\frac{\partial\rho\Phi(\sigma_1)}{\partial t} + \operatorname{div}\left(-\frac{\nabla\sigma_1}{\sigma_1}\right) - \left(\frac{\nabla\sigma_1 \,.\, \nabla\sigma_1}{\sigma_1^2}\right) = 0. \qquad 23)$$

Gleichung 23) hat die Form der Entropiegleichung, $\rho\Phi(\sigma_1)$ ist eine eindeutige Funktion des Zustandes, deren Raumintegral nur wachsen kann und tatsächlich immer wächst, solange die in Frage stehende Energieströmung vorhanden ist. Damit ist gewährleistet, daß es auf keine Weise möglich sein kann, einen durch diese Energieströmung veränderten Zustand im ganzen Raume vollständig wiederherzustellen. Hat $\varphi(\sigma_1)$ überdies die Eigenschaft, mit zunehmendem σ_1 zu wachsen, so erkennt man sofort, daß die Energieverteilung einem Endzustande zustrebt, welcher durch räumliche Konstanz der Größe σ_1 ausgezeichnet ist.

Verallgemeinernd können wir sagen, ist $E_1 = \rho\varphi(\sigma_1)$ und bedeutet σ_1 irgend eine Zustandsvariable, so involviert die Gleichung:

$$\frac{\partial E_1}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{s}_1 = 0$$

stets eine irreversible Energieströmung, wenn $\mathfrak{s}_1 \,.\, \nabla\sigma_1$ immer und überall positiv oder immer und überall negativ ist.

Das einfachste Beispiel für eine irreversible Energieströmung liefert ein Naturgesetz von der Form der Wärmeleitungsgleichung:

$$\rho c\frac{dT}{dt} = \operatorname{div} n\nabla T, \qquad 24)$$

welches, solange c eine Materialkonstante ist und die Kontinuitätsgleichung gilt, sich unmittelbar auf die Form bringen läßt:

$$\frac{\partial\rho c T}{\partial t} + \operatorname{div}(-n\nabla T) = 0, \qquad 25)$$

aus welcher analog wie oben folgt:

$$\frac{\partial\rho c\ln T}{\partial t} + \operatorname{div}\left(-n\frac{\nabla T}{T}\right) - n\left(\frac{\nabla T \,.\, \nabla T}{T^2}\right) = 0. \qquad 26)$$

26) hat, solange n positiv ist, die Form unserer Entropiegleichung; $\rho c\ln T$ ist eine eindeutige Funktion des Zustandes, welche mit zunehmender Temperatur T zunimmt.

4. Methode der Deduktion des Entropieprinzips aus einem geschlossenen Gleichungssystem.

Es soll in diesem Artikel die Deduktionsmethode, welche wir in den folgenden Abschnitten benützen beziehungsweise weiter ausbauen wollen, an einem besonders einfach gewählten Beispiele entwickelt werden.

Wir wählen das folgende geschlossene System:

1. Bewegungsgleichung

$$\rho\frac{d\mathfrak{v}}{dt} + \nabla(p + \theta) = 0.$$

2. Wärmegleichung

$$\frac{\partial U}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dt} + p_0 \operatorname{div} \mathfrak{v} = \operatorname{div} n \nabla T + \mathfrak{J}^2.$$

3. Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \mathfrak{v} = 0.$$

Die übrigen Gleichungen des Systems schreiben wir nicht explizit an, sondern setzen nur voraus, daß aus ihnen die partielle Energiegleichung

$$\frac{\partial E_2}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S}_2 + \theta \operatorname{div} \mathfrak{v} + \mathfrak{J}^2 = 0 \tag{27}$$

folge.

Es bedeutet ρ die Dichte, $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit, T die absolute Temperatur. p, U und p_0 sind Funktionen der Dichte und Temperatur, zwischen denen die Relation besteht

$$p_0 + \rho \frac{\partial U}{\partial \rho} = p + U;$$

n ist eine positive Größe. Die übrigen vorkommenden Größen sind Funktionen, deren Wert für uns hier irrelevant ist.

Bei der Bildung der Energiegleichung multiplizieren wir die Bewegungsgleichung mit $\mathfrak{v}$, die Kontinuitätsgleichung mit $\frac{\partial U}{\partial \rho}$; addieren wir alle drei Gleichungen zu 27), so gibt das:

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S} = 0, \tag{28}$$

wo

$$E = \frac{1}{2} \rho \mathfrak{v}^2 + U + E_2 \tag{29}$$

und

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{v}(p + \theta) - n \nabla T + \mathfrak{S}_2 \tag{30}$$

ist.

Damit haben wir aus dem Gleichungssystem die Energiegleichung deduziert. Wie steht es nun mit dem Entropieprinzip? Der Natur der Sache nach werden wir in erster Linie die Wärmegleichung ins Auge fassen. Von Wichtigkeit ist zunächst der Faktor der Temperaturfluxion in dieser Gleichung, welcher ja einfach die spezifische Wärme der Volumeinheit bei konstantem Volumen bedeutet. Hängt dieser Faktor noch von ρ ab, so ist klar, daß man, um eine vollständige Fluxion $\frac{dS}{dt}$ bilden zu können, noch jene Gleichung heranziehen muß, welche die Fluxion von ρ bestimmt. Allgemein werden wir alle jene Gleichungen zur Deduktion der Entropiegleichung heranzuziehen haben, die Fluxionen jener Zustandsvariablen bestimmen, von welchen $\frac{\partial U}{\partial T}$, also die spezifische Wärme abhängt. Soll die Wärmeleitung ein irreversibler Vorgang sein, so werden wir, nach den Überlegungen des vorigen Artikels, die Wärmegleichung, um die Entropiegleichung zu bilden, mit $\frac{1}{T}$ multiplizieren müssen. Die übrigen bei der Deduktion einzubeziehenden Gleichungen werden ebenfalls mit geeigneten Faktoren multipliziert und dann zur Wärmegleichung addiert, die Summe soll die Entropiegleichung ergeben.

Die Methode wird übersichtlicher und den gewohnten Formen näher gebracht, wenn wir den angegebenen Weg in zwei Etappen zerlegen.

Wir bilden zunächst aus allen in Betracht kommenden Gleichungen eine partielle Energiegleichung das ergibt in unserem Falle:

$$\left(\frac{dU}{dt} + U \operatorname{div} \mathfrak{v}\right) + p \operatorname{div} \mathfrak{v} = \operatorname{div} n \nabla T + \mathfrak{J}^2. \tag{31}$$

Wie man sieht, steht links die vollständige Fluxion der »inneren« Energie plus der geleisteten Arbeit, rechts die zugeführte Wärme, wir sind also zu einer sehr wohlbekannten Gleichung gelangt.

Dividieren wir diese Gleichung mit T durch und subtrahieren dann von ihr die mit dem geeignet gewählten Faktor P multiplizierte Kontinuitätsgleichung, so folgt:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt} + \left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \rho} - \mathrm{P}\right)\frac{d\rho}{dt} + \left(\frac{p+U}{T} - \mathrm{P}\rho\right) \operatorname{div} \mathfrak{v} + $$
$$+ \operatorname{div}\left(-n\frac{\nabla T}{T}\right) - n\left(\frac{\nabla T}{T}\right)^2 - \frac{\mathfrak{J}^2}{T} = 0; \tag{32}$$

soll diese Gleichung das Entropieprinzip ergeben, so muß:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial T} \tag{33}$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \rho} - \mathrm{P} = \frac{\partial S}{\partial \rho} \tag{34}$$

$$p + U - T\rho\mathrm{P} = TS \tag{35}$$

sein. Aus 33) und 34) folgt weiter:

$$\frac{\partial}{\partial \rho}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \rho} - \mathrm{P}\right) \tag{36}$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial \rho} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial \rho \partial T} - \frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial \rho} - \frac{\partial \mathrm{P}}{\partial T} \tag{37}$$

und daraus, wie man leicht verifiziert,

$$\mathrm{P} = K(\rho) - \int_1^T \frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial \rho}\, dT, \tag{38}$$

wo $K(\rho)$ eine Funktion von ρ allein ist. Differenzieren wir nun Gleichung 35) partiell nach T, so ergibt sich unter Berücksichtigung von 33) und 38):

$$\frac{\partial p}{\partial T} - \rho\mathrm{P} + \frac{1}{T}\rho\frac{\partial U}{\partial \rho} = S; \tag{39}$$

multiplizieren wir diese Gleichung mit T und subtrahieren sie von 35), so folgt:

$$U - \rho\frac{\partial U}{\partial \rho} + p - T\frac{\partial p}{\partial T} = 0, \tag{40}$$

daraus aber, wie man wieder leicht verifiziert,

$$p = T\left[L(\rho) - \int_1^T \frac{1}{T^2}\left(\rho\frac{\partial U}{\partial \rho} - U\right) dT\right], \tag{41}$$

worin $L(\rho)$ lediglich eine Funktion von ρ ist. Differenziert man jetzt 35) partiell nach ρ, so erhält man mit Berücksichtigung von 34):

$$\frac{\partial p}{\partial \rho} = T\rho\frac{\partial \mathrm{P}}{\partial \rho} \tag{42}$$

und daraus:

$$\frac{\partial L(\rho)}{\partial \rho} = \rho \frac{\partial K(\rho)}{\partial \rho}, \tag{43}$$

also schließlich:

$$K(\rho) = \frac{1}{\rho} L(\rho) + \int_1^\rho \frac{1}{\rho^2} L(\rho)\, d\rho + C_0, \tag{44}$$

wo C_0 eine reine Konstante ist.

Damit erscheint unsere Aufgabe durchgerechnet; man kann zum Beispiel über U und $L(\rho)$ frei verfügen, alle übrigen Größen, bis auf die Konstante C_0, sind dann aber vollständig bestimmt und berechenbar.

Setzen wir etwa für ein ideales Gas:

$$\left.\begin{aligned} U &= \rho c T \\ L(\rho) &= R_0 \rho \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

so folgt:

$$K(\rho) = R_0 + R_0 \ln \rho + C_0 \tag{46}$$

$$P = R_0 + R_0 \ln \rho + C_0 - c \ln T \tag{47}$$

$$S = \rho\,[c \ln T - R_0 \ln \rho + (c - C_0)]. \tag{48}$$

Die Auswertung der Formeln ist auch bei komplizierteren Ansätzen für U und $L(\rho)$ unschwer durchzuführen. Selbstverständlich müssen U und $L(\rho)$ eindeutige Funktionen des Zustandes sein, dann gilt dasselbe auch für S. Ferner wird, solange $\frac{\partial U}{\partial T}$, also die spezifische Wärme positiv ist, nach Gleichung 33) S mit T wachsen. Unsere Gleichung 32) involviert somit tatsächlich das Entropieprinzip.

Die Untersuchungen dieses Artikels bewegten sich bisher auf durchaus wohlbekanntem Gebiete; die Verhältnisse werden aber wesentlich verwickelter, sobald das zugrundeliegende System eine etwas weniger idealisierte Form zeigt. Die spezifische Wärme wird ja de facto nicht nur von der gesamten Dichte und Temperatur, sondern jedenfalls auch noch von anderen Variablen, so zum Beispiel von jenen der chemischen Zusammensetzung abhängen. Wir müssen dann, wie oben betont, zur Deduktion des Entropieprinzips eine ganze Reihe weiterer Gleichungen heranziehen. Diese Gleichungen werden nun im allgemeinen keineswegs den einfachen Bau der Kontinuitätsgleichung besitzen, es werden in ihnen, neben dem Fluxionsglied, noch Glieder anderer Form vorkommen. Daraus erwächst für die P-Funktionen, beziehungsweise, da dieselben schon weitgehend festgelegt erscheinen, für die betreffenden Gleichungen selbst die sehr einschneidende Forderung, daß alle durch die angegebenen Operationen nunmehr in die Entropiegleichung eintretenden neuen Glieder z u s a m m e n g e n o m m e n mit etwaigen weiteren Gliedern der Wärmegleichung selbst, die Form einer Divergenz minus einer stets positiven Funktion haben müssen.

Unter diesen Umständen wird auch die von uns als erste Etappe bezeichnete partielle Energiegleichung die allgemeinere Form annehmen: Die körperliche Fluxion der »inneren« Energie plus der geleisteten Arbeit ist gleich der gesamten zugeführten Energie.

Ist die gegebene Formulierung einesteils selbstverständlich, so ist sie andernteils recht unpräzis, indem man unter »zugeführt« etwas ganz Bestimmtes, eben das was die Gleichung aussagt, verstehen muß. Eine klare und exakte Sprache spricht überhaupt nur das geschlossene Gleichungssystem selbst und es ist nicht der letzte Vorzug einer reinlichen Deduktion, daß man durch dieselbe alle unklaren Erörterungen eliminieren kann.

Wir haben schon wiederholt die Bezeichnung »innere« Energie gebraucht; wir wollen unter **i n n e r e r E n e r g i e** in dieser Arbeit jenen Teil der Gesamtenergie verstehen, dessen partieller Differentialquotient nach der Temperatur die spezifische Wärme ist; eine geringe Abweichung von dieser Definition bei Vorhandensein von elektromagnetischen Feldern wird seinerzeit hervorgehoben werden.

Unsere an das spezielle geschlossene System geknüpften Erörterungen über die P-Funktion lassen sich leicht auf den allgemeinen Fall übertragen. Nehmen wir an, die innere Energie U sei eine Funktion der Zustandsvariablen $T, \sigma_1 \sigma_2 \ldots . \sigma_n$. Von den Gleichungen, welche die Fluxionen der $\sigma_\varkappa$ bestimmen, mögen einige, Glieder von der Form $\omega'_\varkappa \sigma'_\varkappa$ div $\mathfrak{v}$ enthalten, andere nicht. Die den ersteren zugehörigen P-Funktionen wollen wir mit $P'_\varkappa$, die zu den letzteren gehörigen mit $P''_\varkappa$ bezeichnen; ebenso unterscheiden wir die entsprechenden $\sigma_\varkappa$ selbst; die $\omega'_\varkappa$ sind beliebige Funktionen der σ.

Es ergibt sich dann durch dieselben Operationen wie früher (Gleichung 32) die Forderung, daß

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt} + \sum_\varkappa \left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \sigma_\varkappa} - P_\varkappa\right)\frac{d\sigma_\varkappa}{dt} + \left[\frac{p+U}{T} - \sum_\varkappa \omega'_\varkappa \sigma'_\varkappa P'_\varkappa\right] \text{div}\, \mathfrak{v} = \frac{\partial S}{\partial t} \qquad 49)$$

also eine vollständige körperliche Fluxion sein muß. Das gibt die Bedingungen:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial T} \qquad 50)$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \sigma_\varkappa} - P_\varkappa = \frac{\partial S}{\partial \sigma_\varkappa} \qquad 51)$$

für $\varkappa = 1, 2, \ldots . . n$

$$p + U - \sum_\varkappa T \omega'_\varkappa \sigma'_\varkappa P'_\varkappa = TS. \qquad 52)$$

Aus 50) und 51) folgt wieder:

$$P_\varkappa = K_\varkappa(\sigma) - \int_1^T \frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial \sigma_\varkappa}\, dT. \qquad 53)$$

Dazu kommt wegen der Gleichungen 51)

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma_\varkappa \partial \sigma_\lambda} - \frac{\partial P_\varkappa}{\partial \sigma_\lambda} = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial \sigma_\lambda \partial \sigma_\varkappa} - \frac{\partial P_\lambda}{\partial \sigma_\varkappa} \qquad 54)$$

also mit Rücksicht auf 53)

$$\frac{\partial K_\varkappa(\sigma)}{\partial \sigma_\lambda} = \frac{\partial K_\lambda(\sigma)}{\partial \sigma_\varkappa} \qquad 55)$$

oder

$$K_\varkappa(\sigma) = \frac{\partial W(\sigma)}{\partial \sigma_\varkappa}, \qquad 56)$$

wo $W(\sigma)$ eine Funktion der $\sigma_\varkappa$ bedeutet.

Differenzieren wir wieder 52) nach T, so erhalten wir unter Berücksichtigung der Gleichungen 50), 53) und 52) analog zu 39), 40), 41) die Relationen:

$$\frac{\partial p}{\partial T} - \sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \omega'_\varkappa P'_\varkappa + \sum_\varkappa \frac{1}{T} \sigma'_\varkappa \omega'_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \sigma'_\varkappa} = S \qquad 57)$$

$$U - \sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \omega'_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \sigma'_\varkappa} + p - T\frac{\partial p}{\partial T} = 0 \qquad 58)$$

$$p = T\left[L(\sigma) - \int_1^T \frac{1}{T^2}\left(\sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \omega'_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \sigma'_\varkappa} - U\right) dT\right]. \qquad 59)$$

Differenzieren wir nun 52) nach σ'_λ beziehungsweise nach σ''_λ, so folgt mit Berücksichtigung der Relationen 51), 53), 56) und 59):

$$\frac{\partial L}{\partial \sigma'_\lambda} = \sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \omega'_\varkappa \frac{\partial^2 W}{\partial \sigma'_\varkappa \, \partial \sigma'_\lambda} + \sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \frac{\partial \omega'_\varkappa}{\partial \sigma'_\lambda} \frac{\partial W}{\partial \sigma'_\varkappa} + (\omega'_\lambda - 1) \frac{\partial W}{\partial \sigma'_\lambda}, \tag{60}$$

beziehungsweise

$$\frac{\partial L}{\partial \sigma''_\lambda} = \sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \omega'_\varkappa \frac{\partial^2 W}{\partial \sigma'_\varkappa \, \partial \sigma''_\lambda} + \sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \frac{\partial \omega'}{\partial \sigma''_\lambda} \frac{\partial W}{\partial \sigma'_\varkappa} - \frac{\partial W}{\partial \sigma''_\lambda}. \tag{61}$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, wie man leicht verifiziert:

$$L = \sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \omega'_\varkappa \frac{\partial W}{\partial \sigma'_\varkappa} - W + C_0, \tag{62}$$

wo C_0 eine reine Konstante ist.

Gleichung 62) ist eine partielle, lineare Differentialgleichung erster Ordnung, die man nach bekannten Methoden integrieren kann; uns mag hier die Bemerkung genügen, daß wohl L durch W bis auf eine Konstante bestimmt ist, nicht aber umgekehrt W durch L.

Bei den Anwendungen, die wir in der Folge von den hier gewonnenen Formeln machen werden, wird immer $\omega'_\varkappa = 1$ sein; in diesem Falle lauten die Gleichungen 52), 59) und 62):

$$p + U - T \sum_\varkappa \sigma'_\varkappa P'_\varkappa = TS \tag{64}$$

$$p = T \left[L(\sigma) - \int_1^T \frac{1}{T^2} \left(\sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \sigma'_\varkappa} - U \right) dT \right] \tag{65}$$

$$L = \sum_\varkappa \sigma'_\varkappa \frac{\partial W}{\partial \sigma'_\varkappa} - W + C_0 \tag{66}$$

daraus auch:

$$\frac{U}{T} - W + C_0 + \int_1^T \frac{1}{T^2} U \, dT = S. \tag{64a}$$

Es ist selbstverständlich, daß die von uns hier eingeführten Größen, insbesondere die P-Funktionen welche, wie wir sehen werden, in dem geschlossenen Systeme selbst eine wichtige Rolle spielen, zu anderen wohlbekannten thermodynamischen Funktionen in enger Beziehung stehen. So entsprechen jene $P'_\varkappa$, die den Dichtegleichungen zugehören, wenigstens solange sich p, U, S reinlich in die betreffenden Komponenten $p_\varkappa$, $U_\varkappa$, $S_\varkappa$ spalten lassen, direkt dem durch T dividierten zweiten thermodynamischen Potential. Für uns sind die P-Funktionen durch die Gleichungen 51) allgemein definiert und es wäre zwecklos, ja es könnte eher verwirrend wirken, sollten wir uns auf eine eingehende Erörterung der Beziehungen zu anderen üblichen Funktionen einlassen.

Nachdem wir in diesem allgemein gehaltenen Abschnitte die Grundlagen für eine reinliche Deduktion der Differentialform des Entropieprinzips entwickelt haben, werden wir in den folgenden Abschnitten ein recht umfassendes geschlossenes System aufstellen, das im wesentlichen das Jaumann'sche[1] ist. Von diesem Systeme werden wir zeigen, erstens, daß es die Deduktion des Energie- und Entropieprinzip gestattet, zweitens, daß auch die übrigen Folgerungen desselben mit der Erfahrung in weitgehender Übereinstimmung stehen. Soweit der Anschluß an die Erfahrung schon in früheren Arbeiten G. Jaumann's und des Verfassers nachgewiesen wurde, also für die unverändert bleibenden Teile des Systems, werden wir uns mit einem Hinweise auf jene Arbeiten begnügen.

[1] Wiener Berichte CXX, Abt. II *a*, p. 387.

II. Geschlossenes System.

5. Die Differentialgleichungen.

Um auch rein formal an der deduktiven Methode in aller Strenge festhalten zu können, wollen wir an die Spitze unserer Untersuchungen das fertige geschlossene System stellen. Es ist klar, daß der Weg, den ich selber zunächst gehen mußte, ein induktiver war, wobei mir als heuristisches Prinzip in erster Linie eben der Entropiesatz diente. Auf das nunmehr abgebrochene Baugerüst soll später, bei Behandlung der Details, hin und wieder, insbesondere dort, wo es für das Verständnis von Nutzen erscheint, kurz hingewiesen werden.

Das anzuschreibende Gleichungssystem umfaßt einen großen Teil der Physik und Chemie, jedoch unter Ausschluß der Gravitation und der Strahlungsemission. Eine prinzipielle, wenn auch nur allgemein gehaltene, Erörterung dieser beiden hochwichtigen Erscheinungsgebiete wird im letzten Abschnitte der Arbeit nachgetragen werden.

Die übrigen Abschnitte behandeln eingehend die einzelnen Erscheinungsgruppen und die Deduktion des Entropieprinzips, wie sie aus dem geschlossenen Systeme folgen.

Ich bitte alle jene Leser, welche mit der Jaumann'schen Theorie noch nicht vertraut sind, vor der scheinbaren Kompliziertheit der Gleichungen nicht zu erschrecken und eventuell diesen ganzen Abschnitt, welcher lediglich das komplette Gleichungssystem, die Definition der einzelnen Größen und die Deduktion des Energieprinzips enthält, vorerst überschlagend, die Lektüre zunächst beim dritten Abschnitte fortzusetzen.

Nach diesen, im Interesse der leichteren Lesbarkeit, vorangestellten orientierenden Worten über die Disposition des Ganzen, soll nunmehr das geschlossene System, das allein allen folgenden Einzeluntersuchungen zugrundeliegt, hingeschrieben werden.

Die Gleichungen lauten:

I. Bewegungsgleichung:

$$\rho \frac{d'\mathfrak{v}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} \mathfrak{v} + \nabla \cdot \vartheta = 0.$$

II. Elektromagnetische Gleichungen:

$$[\varepsilon] \cdot \frac{d\mathfrak{e}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d[\varepsilon]}{dt} \cdot \mathfrak{e} + \frac{1}{2} \frac{d\varepsilon_0}{dt} \cdot \mathfrak{e} + r \frac{d[\varepsilon - \varepsilon_e]}{dt} \cdot \mathfrak{e} + \nabla \cdot \zeta' + \varepsilon_0 \cdot \nabla \zeta_3 + f_0 \gamma_0 \cdot \nabla T + f_1 (\gamma_0 \cdot \nabla T) \times \mathfrak{m} +$$

$$+ \gamma \cdot \mathfrak{e} + \mathfrak{a} = c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m}$$

$$[\mu] \cdot \frac{d\mathfrak{m}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d[\mu]}{dt} \cdot \mathfrak{m} + \frac{1}{2} \frac{d\mu_0}{dt} \cdot \mathfrak{m} + r' \frac{d[\mu - \mu_e]}{dt} \cdot \mathfrak{m} + \nabla \cdot \zeta + \mu_0 \cdot \nabla \zeta_3' + \gamma' \cdot \mathfrak{m} = -c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{e}.$$

III. Dielektrische Gleichungen:

$$e: \frac{d\bar{\varepsilon}}{dt} + m \nabla, \mathfrak{v} + a \nabla, \mathfrak{e} + a' \nabla, \mathfrak{m} + p\, \mathfrak{e} : [\varepsilon] \cdot \mathfrak{e} + \varsigma : \bar{\varepsilon} + s \mu = \left\{ \frac{1}{c_0} [a \nabla \cdot \zeta - a' \nabla \cdot \zeta'] + h \nabla T \right\} \times I$$

$$e': \frac{d\mu}{dt} + m' \nabla, \mathfrak{v} + b \nabla, \mathfrak{e} + b' \nabla, \mathfrak{m} + q\, \mathfrak{e} : [\varepsilon] \cdot \mathfrak{e} + \varsigma' : \mu \quad s \bar{\varepsilon} = \left\{ \frac{1}{c_0} [b \nabla . \zeta - b' \nabla \cdot \zeta'] + h' \nabla T \right\} \times I$$

IV. Allgemeine stoffliche Gleichungen:

$$g_\varkappa: \frac{d\bar{\gamma}_\varkappa}{dt} + n_\varkappa \nabla, \mathfrak{v} + k_\varkappa' \nabla, \mathfrak{e} + k_\varkappa \nabla, \mathfrak{m} + v_\varkappa \mathfrak{e} ; [\varepsilon] \cdot \mathfrak{e} + v_\varkappa' \mathfrak{m} ; [\mu] \cdot \mathfrak{m} + y_\varkappa : \bar{\gamma}_\varkappa + z_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa =$$

$$= \left\{ \frac{1}{c_0} [k_\varkappa' \nabla \cdot \zeta - k_\varkappa \nabla \cdot \zeta'] + H_\varkappa [\nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) + \eta_\varkappa \nabla \cdot [T \mathrm{P}_\varkappa'] \mp \nu_\varkappa \Lambda \mathfrak{e}] \right\} \times I$$

$$g'_\varkappa : \frac{d\,\xi_\varkappa}{d\,t} + u'_\varkappa \nabla ; \mathfrak{v} + l'_\varkappa \nabla ; \mathfrak{e} + l_\varkappa \nabla ; \mathfrak{m} + w_\varkappa \, \mathfrak{e} ; [\varepsilon] \cdot \mathfrak{e} + w'_\varkappa \, \mathfrak{m} ; [\mu] \cdot \mathfrak{m} + y'_\varkappa : \bar{\bar{\xi}}_\varkappa - z_\varkappa \, \bar{\eta}_\varkappa =$$

$$= \left\{ \frac{1}{c_0} \left[l'_\varkappa \nabla \cdot \zeta - l_\varkappa \nabla \cdot \zeta' \right] + H'_\varkappa \left[\nabla (T \, \mathrm{P}_\varkappa) + \eta_{1\varkappa} \nabla \cdot (T \mathrm{P}'_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda \, \mathfrak{e} \right] \right\} \cdot I$$

V. Wärmegleichung:

$$\frac{\partial U}{\partial T} \frac{d\,T}{d\,t} + \frac{T}{2} \frac{d}{d\,t} \left[\mathfrak{e} \cdot \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{e} + \mathfrak{m} \cdot \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{m} \right] + \theta'' : \nabla ; \mathfrak{v} - \mathfrak{e} \cdot \gamma_0 \cdot \mathfrak{e} - \bar{\varepsilon} : \varsigma : \bar{\varepsilon} - \bar{\mu} : \varsigma' : \bar{\mu} - \sum_\varkappa \left[\bar{\eta}_\varkappa : y_\varkappa : \bar{\eta}_\varkappa + \bar{\bar{\xi}}_\varkappa : y'_\varkappa : \bar{\bar{\xi}}_\varkappa \right] -$$

$$- \Omega + T \sum_\varkappa \mathrm{P}_\varkappa \operatorname{div} (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\bar{\xi}}_{\varkappa r}) + T \sum_\varkappa \mathrm{P}'_\varkappa : \nabla \times [\eta_{1\varkappa} (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\bar{\xi}}_{\varkappa r})] + T \operatorname{div} \mathfrak{W} = 0.$$

VI. Elastizitätsgleichung:

$$\frac{d\,\psi}{d\,t} + \nabla ; \mathfrak{v} \cdot \psi + \psi \cdot \mathfrak{v} ; \nabla = 0.$$

VII. Dichtegleichungen:

$$\frac{\partial \rho_\varkappa}{\partial t} \pm P_{\varkappa\lambda} [\vartheta_{\varkappa\lambda} \, \rho_\varkappa \, \rho_\lambda - \rho_{\varkappa\lambda}] + \operatorname{div} (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\bar{\xi}}_{\varkappa r}) = 0.$$

VIII. Gleichungen der Oberflächenspannung:

$$\frac{d\,\bar{\alpha}_\varkappa}{d\,t} + F_\varkappa (\nabla ; \mathfrak{v} + \mathfrak{v} ; \nabla) + B_\varkappa \bar{\alpha}_\varkappa + \nabla \times [\eta_{1\varkappa} (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\bar{\xi}}_{\varkappa r})] = 0.$$

Die verwendeten Zeichen und Symbole haben folgende Bedeutung:

ρ ist die gesamte Dichte,

$\rho_\varkappa$ ist die Dichte eines Elementes, dividiert durch eine für dasselbe charakteristische Konstante,

$\rho_{\varkappa\lambda}$ ist die Dichte des an λ gebundenen Anteiles desselben Elementes, dividiert durch die gleiche charakteristische Konstante,

$\mathfrak{v}$ ist der Geschwindigkeitsvektor, bezogen auf das Fixsternsystem,

$\mathfrak{e}$ ist der elektrische,

$\mathfrak{m}$ der magnetische Vektor,

T ist die stets positive absolute Temperatur, [1]

$\bar{\varepsilon}$, $\bar{\mu}$, $\bar{\eta}_\varkappa$, $\bar{\bar{\xi}}_\varkappa$, ψ, $\bar{\alpha}_\varkappa$ sind dyadische Feldvariable,

ε_0 μ_0 sind die dielektrische, beziehungsweise die diamagnetische Dyade, in normalen isotropen Körpern Dielektrizitätskonstante und Permeabilität. Diese Größen sind Funktionen von T, ψ und von den Dichten $\rho_\varkappa$, $\rho_{\varkappa\lambda}$ usw.,

c, c', $g_\varkappa$, $g'_\varkappa$ sind symmetrisch tetradische, in isotropen Medien skalare Konstante,

$\mathrm{P}_\varkappa$ sind die den Dichtegleichungen zugehörigen P-Funktionen.

ς, ς', $y_\varkappa$, $y'_\varkappa$, $P_{\varkappa\lambda}$ sind in isotropen Medien skalare, stets positive, im übrigen aber beliebig verfügbare Funktionen, in anisotropen Medien sind ς, ς', $y_\varkappa$, $y'_\varkappa$ symmetrische Tetraden,

c_0, Λ sind universelle Konstante,

$\nu_\varkappa$ kann die Werte 0, 1, 2 . . . . annehmen,

$\mathrm{P}'_\varkappa$ sind die den Gleichungen VIII. zugehörigen dyadischen P-Funktionen.

Zwischen den $\vartheta_{\varkappa\lambda}$, welche ebenfalls stets positive Funktionen sind, und den $\mathrm{P}_\varkappa$ besteht eine später zu präzisierende Relation.

---

[1] Wir fordern also die Existenz eines absoluten Nullpunktes, welcher nicht unterschritten werden kann; diese Forderung kann prinzipiell durch entsprechende Verfügung über die in der Wärmegleichung stehenden Materialfunktionen leicht erfüllt werden. — Ein näheres Eingehen auf Einzelheiten, sowie auf das sehr interessante Nernst'sche Wärmetheorem muß einer Spezialuntersuchung vorbehalten bleiben.

Es bedeutet ferner:

$$\theta = \theta' + m\,\bar{\varepsilon} + m'\,\bar{\mu} + \sum_{\varkappa}(n_{\varkappa}\,\bar{\eta}_{\varkappa} + n'_{\varkappa}\,\bar{\xi}_{\varkappa}) - (E_0 + E_1) - \frac{1}{2}\sum_{\varkappa}\left[\rho_{\varkappa}\,\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\,\varepsilon_0}{\partial\,\rho_{\varkappa}}\cdot\mathfrak{e} + \rho_{\varkappa}\,\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\,\mu_0}{\partial\,\rho_{\varkappa}}\cdot\mathfrak{m}\right] - \frac{1}{4}\left[\left(\psi\cdot\frac{\partial\,\varepsilon_0}{\partial\,\psi_c} + \right.\right.$$
$$\left. + \psi_c\cdot\frac{\partial\,\varepsilon_0}{\partial\,\psi}\right):\mathfrak{e}\,;\,\mathfrak{e} + \left(\psi\cdot\frac{\partial\,\mu_0}{\partial\,\psi_c} + \psi_c\cdot\frac{\partial\,\mu_0}{\partial\,\psi}\right):\mathfrak{m}\,;\,\mathfrak{m}\Bigg] - \frac{1}{4}\left[\left(\psi\cdot\frac{\partial\,\varepsilon_0}{\partial\,\psi_c} + \psi_c\cdot\frac{\partial\,\varepsilon_0}{\partial\,\psi}\right):\mathfrak{e}\,;\,\mathfrak{e} + \right.$$
$$\left. + \left(\psi\cdot\frac{\partial\,\mu_0}{\partial\,\psi_c} + \psi_c\cdot\frac{\partial\,\mu_0}{\partial\,\psi}\right):\mathfrak{m}\,;\,\mathfrak{m}\right]_c \qquad 67)$$

die Spannungsdyade,

$$E_0 = \frac{1}{2}\,[\mathfrak{e}\cdot[\varepsilon]\cdot\mathfrak{e} + \mathfrak{m}\cdot[\mu]\cdot\mathfrak{m}] \qquad 68)$$

die rein elektromagnetische Energie,

$$E_1 = \frac{1}{2}\,[\bar{\varepsilon}:c:\bar{\varepsilon} + \bar{\mu}:c':\bar{\mu}] + \frac{1}{2}\sum_{\varkappa}(\bar{\eta}_{\varkappa}:g_{\varkappa}:\bar{\eta}_{\varkappa} + \bar{\xi}_{\varkappa}:g'_{\varkappa}:\bar{\xi}_{\varkappa}) \qquad 69)$$

die stoffliche Energie.

U ist die innere Energie, eine eindeutige, positive, skalare Funktion von T, ψ, $\rho_{\varkappa}$, $\bar{\alpha}_{\varkappa}$. — Weiter ist:

$$[\varepsilon] = \frac{1}{2}\,(\varepsilon + \varepsilon_c) \qquad \text{und} \qquad [\mu] = \frac{1}{2}\,(\mu + \mu_c) \qquad 70)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \bar{\varepsilon} \qquad \text{und} \qquad \mu = \mu_0 + \bar{\mu} \qquad 71)$$

$$\zeta = \sum_{\varkappa}[k_{\varkappa}\,(\bar{\eta}_{\varkappa} - \bar{\eta}_{\varkappa c}) + l_{\varkappa}\,(\bar{\xi}_{\varkappa} - \bar{\xi}_{\varkappa c})] + a'\,(\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_c) + b'\,(\bar{\mu} - \bar{\mu}_c) \qquad 72)$$

$$\zeta' = \sum_{\varkappa}[k'_{\varkappa}\,(\bar{\eta}_{\varkappa} - \bar{\eta}_{\varkappa c}) + l'_{\varkappa}\,(\bar{\xi}_{\varkappa} - \bar{\xi}_{\varkappa c})] + a\,(\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_c) + b\,(\bar{\mu} - \bar{\mu}_c) \qquad 73)$$

$$\zeta_3 = a_3\,\bar{\varepsilon}_s + b_3\,\bar{\mu}_s + \sum_{\varkappa}[k'_{\varkappa 3}\,\bar{\eta}_{\varkappa s} + l'_{\varkappa 3}\,\bar{\xi}_{\varkappa s}] \qquad 74)$$

$$\zeta'_3 = a'_3\,\bar{\varepsilon}_s + b'_3\,\bar{\mu}_s + \sum_{\varkappa}[k_{\varkappa 3}\,\bar{\eta}_{\varkappa s} + l_{\varkappa 3}\,\bar{\xi}_{\varkappa s}] \qquad 75)$$

$$\gamma = \gamma_0 - (p\,\bar{\varepsilon} + q\,\bar{\mu})\cdot[\varepsilon] - \sum_{\varkappa}(v_{\varkappa}\,\bar{\eta}_{\varkappa} + w_{\varkappa}\,\bar{\xi}_{\varkappa})\cdot[\varepsilon] - \frac{1}{2}\sum_{\varkappa}\frac{\partial\,\varepsilon_0}{\partial\,\rho_{\varkappa}}\,\frac{\partial\,\rho_{\varkappa}}{\partial\,t} \qquad 76)$$

$$\gamma' = -\sum_{\varkappa}(v'_{\varkappa}\,\bar{\eta}_{\varkappa} + w'_{\varkappa}\,\bar{\xi}_{\varkappa})\cdot[\mu] - \frac{1}{2}\sum_{\varkappa}\frac{\partial\,\mu_0}{\partial\,\rho_{\varkappa}}\,\frac{\partial\,\rho_{\varkappa}}{\partial\,t} \qquad 77)$$

γ_0 bedeutet die normale elektrische Leitfähigkeit der Metalle.

$$\mathfrak{a} = \sum_{\varkappa}\pm\,\nu_{\varkappa}\,\Lambda\,(H_{\varkappa}\,\bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_{\varkappa}\,\bar{\xi}_{\varkappa r}) \qquad 78)$$

$$\theta' = p\,I + T\left\{\frac{1}{2}\,[\psi\cdot\mathfrak{P}''_c + \psi_c\cdot\mathfrak{P}'' + \mathfrak{P}''_c\cdot\psi + \mathfrak{P}''\cdot\psi_c] + \sum_{\varkappa}[F_{\varkappa}\,(\mathfrak{P}'_{\varkappa} + \mathfrak{P}'_{\varkappa c})]\right\} \qquad 79)$$

p ist der isotrope Druck.

$\mathfrak{P}''$ ist die zur Elastizitätsgleichung gehörende dyadische $\mathfrak{P}$-Funktion.

$$\theta'' = \theta' + \left\{\frac{T}{2}\left[\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e} + \mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right] + U - \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa}\frac{\partial U}{\partial \rho_{\varkappa}}\right\} I$$

$$\sum_{\varkappa}\left[F_{\varkappa}\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha_{\varkappa}} + \frac{\partial U}{\partial \alpha_{\varkappa c}}\right)\right] - \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial \psi}\right)_c\cdot\psi + \psi_c\cdot\frac{\partial U}{\partial \psi} + \psi\cdot\left(\frac{\partial U}{\partial \psi}\right)_c + \frac{\partial U}{\partial \psi}\cdot\psi_c\right] \qquad 80)$$

$$\Omega = \sum_{\varkappa}\left\{\frac{\partial U}{\partial \rho_{\varkappa}}\left[\pm P_{\varkappa\lambda}(\vartheta_{\varkappa\lambda}\,\rho_{\varkappa}\,\rho_{\lambda} - \rho_{\varkappa\lambda}) + \operatorname{div}(H_{\varkappa}\,\gamma_{\varkappa r} + H'_{\varkappa}\,\xi_{\varkappa r})\right] + \frac{\partial U}{\partial \alpha_{\varkappa}} : \left[B_{\varkappa}\,\alpha_{\varkappa} + \nabla\times\left[\eta_{\varkappa}\,(H_{\varkappa}\,\gamma_{\varkappa r} + H'_{\varkappa}\,\xi_{\varkappa r})\right]\right]\right\} \qquad 81)$$

Ω ist die, bei räumlich konstantem $\mathfrak{v}$, durch die Gleichungen VII.) und VIII.) bedingte Wärmeproduktion.

$$\mathfrak{W} = f_0\,\mathfrak{e}\cdot\gamma_0 + f_1\,(\mathfrak{m}\times\mathfrak{e})\cdot\gamma_0 + h\,\xi_r + h'\,\mu_r. \qquad 82)$$

Alle nicht speziell erwähnten Größen sind, zunächst beliebig verfügbare, Funktionen der Zustandsvariablen $T, \psi, \rho_{\varkappa}, \rho_{\varkappa\lambda}$ usw.

Die verwendete Vektorsymbolik ist durchaus die Gibbs-Jaumann'sche:

$I = \mathfrak{i};\mathfrak{i} + \mathfrak{j};\mathfrak{j} + \mathfrak{k};\mathfrak{k}$ ist die Identitätsdyade,

$\nabla = \mathfrak{i}\dfrac{\partial}{\partial x} + \mathfrak{j}\dfrac{\partial}{\partial y} + \mathfrak{k}\dfrac{\partial}{\partial z}$ ist der Hamilton'sche Operator.

t bedeutet die Zeit, für die verschiedenen Ableitungen nach der Zeit gelten folgende Definitionsgleichungen:

$\dfrac{\partial}{\partial t}$ ist die lokale Fluxion,

$\dfrac{d'\mathfrak{v}}{dt} = \dfrac{\partial \mathfrak{v}}{dt} + \mathfrak{v}\cdot\nabla;\mathfrak{v}$ ist eine spezielle totale Fluxion,

$\dfrac{d\mathfrak{A}}{dt} = \dfrac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} + \mathfrak{v}\cdot\nabla;\mathfrak{A} - \dfrac{1}{2}(\operatorname{rot}\mathfrak{v})\times\mathfrak{A}$ ist die totale Fluxion eines Vektors,

$\dfrac{d\Phi}{dt} = \dfrac{\partial \Phi}{\partial t} + \mathfrak{v}\cdot\nabla;\Phi - \dfrac{1}{2}\left[(\operatorname{rot}\mathfrak{v})\times\Phi - \Phi\times(\operatorname{rot}\mathfrak{v})\right]$ ist die totale Fluxion einer Dyade

$\dfrac{da}{dt} = \dfrac{\partial a}{\partial t} + \mathfrak{v}\cdot\nabla a$ ist die totale Fluxion eines Skalars,

$\dfrac{\delta a}{\delta t} = \dfrac{\partial a}{\partial t} + \mathfrak{v}\cdot\nabla a + a\operatorname{div}\mathfrak{v}$ ist die schon näher besprochene körperliche Fluxion eines Skalars.

Die Indices c, r und s an Dyaden bedeuten, daß die konjugierte Dyade, der Rotor der Dyade beziehungsweise der (erste) Skalar der Dyade genommen werden soll.

Ist also etwa:

$$\Phi = \mathfrak{A};\mathfrak{B} + \mathfrak{C};\mathfrak{D} + \mathfrak{E};\mathfrak{F}$$

so wird

$$\Phi_c = \mathfrak{B};\mathfrak{A} + \mathfrak{D};\mathfrak{C} + \mathfrak{F};\mathfrak{E}$$

$$\Phi_r = \mathfrak{A}\times\mathfrak{B} + \mathfrak{C}\times\mathfrak{D} + \mathfrak{E}\times\mathfrak{F}$$

$$\Phi_s = \mathfrak{A}\cdot\mathfrak{B} + \mathfrak{C}\cdot\mathfrak{D} + \mathfrak{E}\cdot\mathfrak{F}.$$

Ist noch

$$\Psi = \mathfrak{A}';\mathfrak{B}' + \mathfrak{C}';\mathfrak{D}' + \mathfrak{E}';\mathfrak{F}'$$

so gilt

$$\Phi:\Psi = \mathfrak{A}\cdot\mathfrak{A}'\,\mathfrak{B}\cdot\mathfrak{B}' + \mathfrak{A}\cdot\mathfrak{C}'\,\mathfrak{B}\cdot\mathfrak{D}' + \mathfrak{A}\cdot\mathfrak{E}'\,\mathfrak{B}\cdot\mathfrak{F}' + \mathfrak{C}\cdot\mathfrak{A}'\,\mathfrak{D}\cdot\mathfrak{B}' + \text{u. s. f.}$$

Ferner soll, wenn

$$\begin{aligned}\psi = & \psi_{11}\, \mathfrak{i}:\mathfrak{i}+\psi_{12}\, \mathfrak{i}:\mathfrak{j}+\psi_{13}\mathfrak{i}:\mathfrak{k} \\ & +\psi_{21}\, \mathfrak{j}:\mathfrak{i}+\psi_{22}\, \mathfrak{j}:\mathfrak{j}+\psi_{23}\mathfrak{j}:\mathfrak{k} \\ & +\psi_{31}\, \mathfrak{k}:\mathfrak{i}+\psi_{32}\, \mathfrak{k}:\mathfrak{j}+\psi_{33}\mathfrak{k}:\mathfrak{k}\end{aligned}$$

ist;

$$\begin{aligned}\frac{\partial U}{\partial \psi} = & \mathfrak{i}:\mathfrak{i}\frac{\partial U}{\partial \psi_{11}}+\mathfrak{i}:\mathfrak{j}\frac{\partial U}{\partial \psi_{12}}+\mathfrak{i}:\mathfrak{k}\frac{\partial U}{\partial \psi_{13}} \\ & +\mathfrak{j}:\mathfrak{i}\frac{\partial U}{\partial \psi_{21}}+\mathfrak{j}:\mathfrak{j}\frac{\partial U}{\partial \psi_{22}}+\mathfrak{j}:\mathfrak{k}\frac{\partial U}{\partial \psi_{23}} \\ & +\mathfrak{k}:\mathfrak{i}\frac{\partial U}{\partial \psi_{31}}+\mathfrak{k}:\mathfrak{j}\frac{\partial U}{\partial \psi_{32}}+\mathfrak{k}:\mathfrak{k}\frac{\partial U}{\partial \psi_{33}}\end{aligned}$$

sein.

Die außerdem noch verwendeten speziellen Symbole sind durch folgende Relationen definiert:

$$m\,\bar{\varepsilon} = m\frac{1}{2}(\bar{\varepsilon}+\bar{\varepsilon}_c)+m_3\bar{\varepsilon}_s I \tag{83}$$

. . . .

$$m\nabla,\mathfrak{v} = m\frac{1}{2}(\nabla:\mathfrak{v}+\mathfrak{v}:\nabla)+m_3 \operatorname{div}\mathfrak{v}\, I \tag{83a}$$

. . . .

$$\nabla,\mathfrak{v}\cdot\psi+\psi\cdot\mathfrak{v},\nabla = \frac{1}{2}(\nabla:\mathfrak{v}+\mathfrak{v}:\nabla)\cdot\psi+\frac{1}{2}\psi\cdot(\nabla:\mathfrak{v}+\mathfrak{v}:\nabla) \tag{83b}$$

$$a\nabla,\mathfrak{e} = a(\nabla:\mathfrak{e}-\mathfrak{e}:\nabla)+a_3 \operatorname{div}(\mathfrak{e}\cdot\varepsilon_0)\, I \tag{84}$$

$$a'\nabla,\mathfrak{m} = a'(\nabla:\mathfrak{m}-\mathfrak{m}:\nabla)+a'_3 \operatorname{div}(\mathfrak{m}\cdot\mu_0)\, I \tag{85}$$

. . . .

$$\nabla\cdot[T\mathrm{P}'_{\varkappa}] = \nabla\cdot[T(\mathrm{P}'_{\varkappa c}-I\mathrm{P}'_{\varkappa s})] \tag{86}$$

$$\nabla\times\eta_{\varkappa}(H_{\varkappa}\gamma_{\varkappa r}+H'_{\varkappa}\bar{\xi}_{\varkappa r}) = (\eta_{\varkappa}(H_{\varkappa}\gamma_{\varkappa r}+H'_{\varkappa}\bar{\xi}_{\varkappa r})):\nabla-\operatorname{div}(\eta_{\varkappa}(H_{\varkappa}\gamma_{\varkappa r}+H'_{\varkappa}\bar{\xi}_{\varkappa r}))\, I \tag{87}$$

Es sei schließlich betont, daß die Gleichungen IV., VII. und VIII. nur die Repräsentanten einer großen Zahl formal analoger Gleichungen sind, welche den verschiedenen chemischen Elementen und Verbindungen entsprechen und durch spezielle Werte der Indizes $\varkappa$ charakterisiert werden. Bei den Dichtegleichungen insbesondere wurde hier nur der allgemeine Typus angegeben, mit der genauen Form dieser Gleichungsgruppe werden wir uns im nächsten Abschnitte eingehend beschäftigen.

Endlich wollen wir noch darauf hinweisen, daß es auch für einen einzelnen chemisch homogenen Stoff, wie man aus der Anzahl (optischer) Eigenschwingungen, welche durch je ein Gleichungspaar IV. bestimmt sind, erkennt, mehrere solcher Gleichungspaare geben muß. Eine ausführliche Behandlung dieser Probleme findet man zum Beispiel in meiner Arbeit »Das Problem der Grenzbedingungen in G. Jaumann's elektromagnetischer Theorie«, diese Mitteilungen CXXI, Abt. IIa, p. 633.

Soweit elektromagnetische Erscheinungen für bewegte Körper in Frage kommen, haben wir hier den an die Hertz'schen Gleichungen angeschlossenen Typus der Jaumann'schen Theorie gewählt. Das Nähere hierüber findet man in der Arbeit des Verfassers »Zu G. Jaumann's elektromagnetischer Theorie für bewegte Medien«, diese Mitteilungen CXXII, Abt. II*a*, p. 1487.

6. Deduktion des Energieprinzips.

Wir wollen nunmehr aus unserem geschlossenen System als erste und wichtigste Deduktion die Energiegleichung ableiten.

Zu diesem Zwecke multiplizieren wir die Bewegungsgleichung mit $\mathfrak{v}\cdot$, die elektromagnetischen Gleichungen mit $\mathfrak{e}\cdot$, beziehungsweise mit $\mathfrak{m}\cdot$, die dielektrischen Gleichungen mit $\bar{\varepsilon}:$, beziehungsweise mit $\bar{\mu}:$, die stofflichen Gleichungen mit $\bar{\eta}_\varkappa:$, beziehungsweise mit $\bar{\xi}_\varkappa:$, die Elastizitätsgleichung mit $\frac{\partial U}{\partial \psi}$ die Dichtegleichungen mit $\frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}$ und die Gleichung der Oberflächenspannung mit $\frac{\partial U}{\partial \bar{\alpha}_\varkappa}:$, die Wärmegleichung bleibt unverändert.

Aus den so vorbereiteten Gleichungen wird die Summe gebildet und dies ist dann tatsächlich die gewünschte Energiegleichung.

Betrachten wir zunächst die Fluxionsglieder, so folgt:

$$\mathfrak{v}\cdot\rho\frac{d'\mathfrak{v}}{dt}+\mathfrak{v}\cdot\frac{1}{2}\frac{\partial\rho}{\partial t}\mathfrak{v}=\rho\frac{d\frac{1}{2}\mathfrak{v}^2}{dt}+\frac{1}{2}\mathfrak{v}^2\frac{d\rho}{dt}+\frac{1}{2}\mathfrak{v}^2\rho\operatorname{div}\mathfrak{v}=\frac{\partial\frac{1}{2}\rho\mathfrak{v}^2}{\partial t} \tag{88}$$

$$\mathfrak{e}\cdot|\varepsilon|\cdot\frac{d\mathfrak{e}}{dt}+\frac{1}{2}\mathfrak{e}\cdot\frac{d|\varepsilon|}{dt}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{e}\cdot r\frac{d|\varepsilon-\varepsilon_c|}{dt}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot|\mu|\cdot\frac{d\mathfrak{m}}{dt}+$$
$$+\frac{1}{2}\mathfrak{m}\cdot\frac{d|\mu|}{dt}\cdot\mathfrak{m}+\mathfrak{m}\cdot r'\frac{d|\mu-\mu_c|}{dt}\cdot\mathfrak{m}=\frac{dE_0}{dt} \tag{89}$$

$$\bar{\varepsilon}:e:\frac{d\bar{\varepsilon}}{dt}+\bar{\mu}:e':\frac{d\bar{\mu}}{dt}+\sum_\varkappa\left[\bar{\eta}_\varkappa:g_\varkappa:\frac{d\bar{\eta}_\varkappa}{dt}+\bar{\xi}_\varkappa:g'_\varkappa:\frac{d\bar{\xi}_\varkappa}{dt}\right]=\frac{d}{dt}\left[\frac{1}{2}(\bar{\varepsilon}:e:\bar{\varepsilon}+\bar{\mu}:e':\bar{\mu})+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\sum_\varkappa(\bar{\eta}_\varkappa:g_\varkappa:\bar{\eta}_\varkappa+\bar{\xi}_\varkappa:g'_\varkappa:\bar{\xi}_\varkappa)\right] \tag{90}$$

und da U voraussetzungsgemäß nur Funktion von T, $\rho_\varkappa$, ψ, $\bar{\alpha}_\varkappa$ ist:

$$\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt}+\frac{dU}{d\psi}:\frac{d\psi}{dt}+\sum_\varkappa\frac{\partial U}{\partial\rho_\varkappa}\frac{d\rho_\varkappa}{dt}+\sum_\varkappa\frac{\partial U}{\partial\bar{\alpha}_\varkappa}:\frac{d\bar{\alpha}_\varkappa}{dt}=\frac{dU}{dt} \tag{91}$$

schließlich ist, da ε_0 und μ_0 nur von T, ψ und den $\rho_\varkappa$ abhängen sollen,

$$\mathfrak{e}\cdot\frac{1}{2}\frac{d\varepsilon_0}{dt}\cdot\mathfrak{e}=\frac{1}{2}\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}\frac{dT}{dt}+\frac{1}{2}\sum_\varkappa\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{e}\frac{d\rho_\varkappa}{dt}+\frac{1}{2}\frac{d\psi}{dt}:\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\psi}:\mathfrak{e}:\mathfrak{e} \tag{92}$$

$$\mathfrak{m}\cdot\frac{1}{2}\frac{d\mu_0}{dt}\cdot\mathfrak{m}=\frac{1}{2}\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\frac{dT}{dt}+\frac{1}{2}\sum_\varkappa\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{m}\frac{d\rho_\varkappa}{dt}+\frac{1}{2}\frac{d\psi}{dt}:\frac{\partial\mu_0}{\partial\psi}:\mathfrak{m}:\mathfrak{m}, \tag{93}$$

die nach der Temperatur abgeleiteten Glieder ergeben zusammen mit dem betreffenden Gliede der Wärmegleichung:

$$\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\left(T\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}+T\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right). \tag{94}$$

Die nach ψ beziehungsweise nach den Dichten differenzierten Glieder können wir nach VI und VII in der Form schreiben:

$$\frac{1}{2}\frac{d\psi}{dt}:\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\psi}:\mathfrak{e}:\mathfrak{e}+\frac{1}{2}\frac{d\psi}{dt}:\frac{\partial\mu_0}{\partial\psi}:\mathfrak{m}:\mathfrak{m}+\frac{1}{2}\sum_\varkappa\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{e}\frac{d\rho_\varkappa}{dt}+\frac{1}{2}\sum_\varkappa\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{m}\frac{d\rho_\varkappa}{dt}=$$
$$=\frac{1}{2}(\nabla,\mathfrak{v}\cdot\psi+\psi\cdot\mathfrak{v},\nabla):\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\psi}:\mathfrak{e}:\mathfrak{e}-\frac{1}{2}(\nabla,\mathfrak{v}\cdot\psi+\psi\cdot\mathfrak{v},\nabla):\frac{\partial\mu_0}{\partial\psi}:\mathfrak{m}:\mathfrak{m}$$
$$\frac{1}{2}\left[\sum_\varkappa\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{e}\rho_\varkappa+\sum_\varkappa\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{m}\rho_\varkappa\right]\operatorname{div}\mathfrak{v}+\frac{1}{2}\sum_\varkappa\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{e}\frac{\partial\rho_\varkappa}{\partial t}+\frac{1}{2}\sum_\varkappa\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{m}\frac{\partial\rho_\varkappa}{\partial t} \tag{95}$$

nun ergeben

$$-\frac{1}{2}\left(\nabla,\ \mathfrak{v}\cdot\psi+\psi\cdot\mathfrak{v},\nabla\right):\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\psi}:\mathfrak{e};\mathfrak{e}-\frac{1}{2}\left(\nabla,\ \mathfrak{v}\cdot\psi+\psi\cdot\mathfrak{v},\nabla\right):\frac{\partial\mu_0}{\partial\psi}:\mathfrak{m};\mathfrak{m}-$$

$$-\frac{1}{2}\left[\sum_\varkappa \mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{e}\,\rho_\varkappa+\sum_\varkappa \mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{m}\,\rho_\varkappa\right]\operatorname{div}\mathfrak{v}$$

zusammen mit den entsprechenden nach 67) aus der Bewegungsgleichung stammenden Gliedern, welche für die Theorie der Elektrostriktion und Magnetostriktion wichtig sind,

$$\operatorname{div}\left[\left\{-\frac{1}{4}\left[\left(\psi\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\psi_c}+\psi_c\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\psi}\right):\mathfrak{e};\mathfrak{e}+\left(\psi\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\psi_c}+\psi_c\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\psi}\right):\mathfrak{m};\mathfrak{m}\right]-\frac{1}{4}\left[\left(\psi\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\psi_c}+\psi_c\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\psi}\right):\mathfrak{e};\mathfrak{e}+\right.\right.\right.$$

$$\left.\left.\left.+\left(\psi\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\psi_c}+\psi_c\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\psi}\right):\mathfrak{m};\mathfrak{m}\right]_c-\frac{1}{2}\sum_\varkappa\rho_\varkappa\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{e}-\frac{1}{2}\sum_\varkappa\rho_\varkappa\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{m}\right\}\cdot\mathfrak{v}\right] \qquad 96)$$

Die Glieder:

$$\frac{1}{2}\sum_\varkappa\left[\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial\rho_\varkappa}\cdot\mathfrak{m}\right]\frac{\partial\rho_\varkappa}{\partial t}$$

heben sich gegen die entsprechenden, aus $\gamma\cdot\mathfrak{e}$, $\gamma'\cdot\mathfrak{m}$ stammenden, nach 76) und 77) weg.

Aus $\mathfrak{v}\cdot\nabla\cdot\theta$ erhält man nach 67) weiter:

$$\mathfrak{v}\cdot\nabla\,(E_0+E_1),$$

das gibt zusammen mit 89) und 90):

$$\frac{\partial\,(E_0+E_1)}{\partial t}\qquad\operatorname{div}\,[(E_0+E_1)\,\mathfrak{v}] \qquad 97)$$

Die bisher noch nicht berücksichtigten Teile von $\mathfrak{v}\cdot\nabla\cdot\theta$ ergeben zusammen mit:

$$\bar{\varepsilon}:m\nabla,\mathfrak{v}+\bar{\mu}:m'\nabla,\mathfrak{v}+\sum_\varkappa[\bar{\gamma}_\varkappa:n_\varkappa\nabla,\mathfrak{v}+\bar{\xi}_\varkappa:n'_\varkappa\nabla,\mathfrak{v}]$$

und dem nach 80) aus $\theta'':\nabla;\mathfrak{v}$ stammendem $\theta':\nabla;\mathfrak{v}$

$$\operatorname{div}\left[\left(m\,\bar{\varepsilon}+m'\bar{\mu}+\sum_\varkappa(n_\varkappa\bar{\gamma}_\varkappa+n'_\varkappa\bar{\xi}_\varkappa)+\theta'\right)\cdot\mathfrak{v}\right]\cdot \qquad 98)$$

Ferner ergibt $\theta'':\nabla;\mathfrak{v}$ nach 80) das Glied: $U\operatorname{div}\mathfrak{v}$,
fassen wir dieses mit 91) zusammen, so erhalten wir:

$$\frac{dU}{dt}+U\operatorname{div}\mathfrak{v}=\frac{\partial U}{\partial t}. \qquad 99)$$

Schließlich enthält $\theta'':\nabla;\mathfrak{v}$ auch das Glied:

$$\frac{T}{2}\left[\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right]\operatorname{div}\mathfrak{v},$$

welches mit 94)

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{T}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right)\right] \qquad 100)$$

ergibt.

Die bisher berücksichtigten Glieder, also 88), 96), 97), 98), 99) und 100) vereinigend, erhalten wir:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\rho\,\mathfrak{v}^2+E_0+E_1+U+\frac{T}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right)\right]+\operatorname{div}\,(\theta\cdot\mathfrak{v})\cdot \qquad 101)$$

Nun ist weiter:

$$c_0\, \mathfrak{e} \cdot \mathrm{rot}\, \mathfrak{m} + c_0 \mathfrak{m} \cdot \mathrm{rot}\, \mathfrak{e} = \mathrm{div}\, (c_0\, \mathfrak{e} \times \mathfrak{m}) \qquad 102)$$

$$\mathfrak{e} \cdot (\nabla \cdot \zeta' + \varepsilon_0 \cdot \nabla \zeta_3) + \left[a\, \bar{\varepsilon} + b\, \bar{\mu} + \sum_{\varkappa} (k'_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + l'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa)\right] : \nabla, \mathfrak{e} = \mathrm{div}\, (\zeta' \cdot \mathfrak{e} + \zeta_3\, \mathfrak{e} \cdot \varepsilon_0) \qquad 103)$$

$$\mathfrak{m} \cdot (\nabla \cdot \zeta + \mu_0 \cdot \nabla \zeta_3) + \left[a'\, \bar{\varepsilon} + b'\, \bar{\mu} + \sum_{\varkappa} (k_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + l_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa)\right] : \nabla, \mathfrak{m} = \mathrm{div}\, (\zeta \cdot \mathfrak{m} + \zeta'_3\, \mathfrak{m} \cdot \mu_0) \qquad 104)$$

$$\frac{1}{c_0} \left\{\left[a\, \bar{\varepsilon} + b\, \bar{\mu} + \sum_{\varkappa} (k'_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + l'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa)\right] : \nabla \cdot \zeta \cdot I - \left[a'\, \bar{\varepsilon} + b'\, \bar{\mu} + \sum_{\varkappa} (k_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + l_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa)\right] : \nabla \cdot \zeta' \cdot I\right\} =$$

$$= \mathrm{div} \left(\frac{1}{4\, c_0}\, \zeta'_r \times \zeta_r\right) \qquad 105)$$

$$f_0\, \mathfrak{e} \cdot \gamma_0 \cdot \nabla T + f_1\, \mathfrak{e} \cdot (\gamma_0 \cdot \nabla T) \times \mathfrak{m} - (h\, \bar{\varepsilon} + h'\, \bar{\mu}) : \nabla T \times I + T\, \mathrm{div}\, \mathfrak{W} = \mathrm{div}\, (T \mathfrak{W}) \qquad 106)$$

$$-\sum_{\varkappa} \{(H_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + H'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa) : \nabla (T \mathfrak{P}_\varkappa) \times I\} + \sum_{\varkappa} T\, \mathfrak{P}_\varkappa\, \mathrm{div}\, (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\xi}_{\varkappa r}) = \mathrm{div} \left[\sum_{\varkappa} T\, \mathfrak{P}_\varkappa (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\xi}_{\varkappa r})\right]$$

$$-\sum_{\varkappa} \{(H_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + H'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa) : \eta_{i\varkappa} \nabla \cdot [T\, \mathfrak{P}'_\varkappa] \times I\} + \sum_{\varkappa} T\, \mathfrak{P}'_\varkappa : \nabla \times [\eta_{i\varkappa} (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\xi}_{\varkappa r})] = \qquad 107)$$

$$= \mathrm{div} \left[\sum_{\varkappa} T\, \eta_{i\varkappa} (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\xi}_{\varkappa r}) \cdot (\mathfrak{P}'_\varkappa - I\, \mathfrak{P}'_{\varkappa s})\right].$$

Alle übrigen Glieder heben sich, wie man leicht nachprüft, bei der Summierung gegenseitig auf.

Fassen wir die unter 101) bis 107) gewonnenen Resultate zusammen, so ergibt sich die Energiegleichung:

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \mathrm{div}\, \mathfrak{S} = 0, \qquad 108)$$

wobei

$$E = E_0 + E_1 + \frac{T}{2} \left(\mathfrak{e} \cdot \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{e} + \mathfrak{m} \cdot \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{m}\right) + U + \frac{1}{2}\, \rho\, \mathfrak{v}^2 \qquad 109)$$

$$\mathfrak{S} = c_0\, \mathfrak{e} \times \mathfrak{m} + \zeta'\, \mathfrak{e} + \zeta \cdot \mathfrak{m} + \zeta_3\, \mathfrak{e} \cdot \varepsilon_0 + \zeta'_3\, \mathfrak{m} \cdot \mu_0 + \frac{1}{c_0}\, \zeta' \times \zeta +$$

$$+ T \mathfrak{W} + \sum_{\varkappa} T (\mathfrak{P}'_{\varkappa c} - I\, \mathfrak{P}'_{\varkappa s}) \cdot \eta_{i\varkappa} (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\xi}_{\varkappa r}) + \sum_{\varkappa} T\, \mathfrak{P}_\varkappa (H_\varkappa \bar{\eta}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\xi}_{\varkappa r}) + \theta \cdot \mathfrak{v} \qquad 110)$$

ist.

In E haben wir eine eindeutige Funktion aller Zustandsvariablen, welche die Bewegungsenergie $\frac{1}{2}\, \rho\, \mathfrak{v}^2$ enthält, wie es sein muß.

Die gesamte Energie besteht nach 109) aus

der Bewegungsenergie $\frac{1}{2}\, \rho\, \mathfrak{v}^2$,

der inneren Energie U,

der stofflichen Energie E_1

und der elektromagnetischen Energie

$$E_0 + \frac{T}{2} \left(\mathfrak{e} \cdot \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{e} + \mathfrak{m} \cdot \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{m}\right).$$

Die elektromagnetische Energie zeigt gegenüber der üblichen Form (im Lorentz'schen Maßsystem, welches in dieser Arbeit durchwegs verwendet werden soll):

$$E_0 = \frac{1}{2}\, (\mathfrak{e} \cdot [\varepsilon] \cdot \mathfrak{e} + \mathfrak{m} \cdot [\mu] \cdot \mathfrak{m})$$

einen unter Umständen wesentlich geänderten Wert. Das neu hinzugetretene Glied

$$\frac{T}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right)$$

entsteht, wie wir sahen, einesteils durch die, für das Zustandekommen der Faraday-Induktion usw. notwendigen Glieder

$$\frac{1}{2}\,\frac{d\varepsilon_0}{dt}\cdot\mathfrak{e}\;,\quad \frac{1}{2}\,\frac{d\mu_0}{dt}\cdot\mathfrak{m}\,,$$

andernteils durch die von uns gewählte Ergänzung derselben in der Wärmegleichung. Diese Art der Ergänzung ist eine vollständig natürliche und ungezwungene; einer experimentellen Überprüfung freilich dürfte dieses immerhin eigenartige Glied der Wärmegleichung, im Hinblick auf seine verhältnismäßige Kleinheit und die geringe Empfindlichkeit thermischer Meßverfahren, kaum zugänglich sein.

Der gesamte Energiefluß setzt sich nach 110) zusammen aus

dem rein elektromagnetischen Energiefluß $c_0\,\mathfrak{e}\times\mathfrak{m}$,

dem elektromagnetisch-stofflichen Energiefluß $\zeta'\cdot\mathfrak{e}+\zeta\cdot\mathfrak{m}+\zeta_3\cdot\mathfrak{e}\cdot\varepsilon_0+\zeta'_3\,\mathfrak{m}\cdot\mu_0$,

dem rein stofflichen Energiefluß $\frac{1}{c_0}\,\zeta'\times\zeta$,

dem Energiefluß der Wärme $T\mathfrak{W}$,

welcher den thermoelektrischen Energiefluß enthält,

dem Energiefluß der Diffusion

$$T\cdot\sum_{\varkappa}\left[(\mathrm{P}_\varkappa J+\eta_\varkappa(\mathrm{P}'_{\varkappa e}\quad J\,\mathrm{P}'_{\varkappa s}))\cdot(H_\varkappa\,\bar{\eta}_{\varkappa r}+H'_\varkappa\,\bar{\xi}_{\varkappa r})\right]$$

dem dynamischen Energiefluß $\mathfrak{6}\cdot\mathfrak{v}$.

Wir haben in diesem Abschnitte das geschlossene System aufgestellt und gezeigt, daß aus demselben das Energieprinzip in voller Exaktheit folgt. Es seien zum Schlusse dieses Abschnittes noch zwei Umstände besonders betont: erstens, daß die Spannungsdyade nach 67), 79) und 83) exakt symmetrisch ist, wie es der Flächensatz verlangt, zweitens, daß nach Gleichung 1) das Gegenwirkungsprinzip solange, aber auch nur solange erfüllt ist, als $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ gleich Null bleibt, das heißt falls keine Diffusion stattfindet. Das Nähere hierüber vergleiche bei G. Jaumann, Wiener Berichte CXX, Abt. II *a*, p. 412.

III. Chemische Vorgänge.

7. Die spezialisierten Gleichungen.

Den Überlegungen dieses Abschnittes, wie auch jenen der folgenden Abschnitte, liegt natürlich unser geschlossenes System zugrunde. Wir können und wollen dasselbe aber, dem jeweils vorherrschenden Gesichtspunkte entsprechend, durch geeignete Annahmen über die Werte der einzelnen Größen spezialisieren.

Demgemäß schließen wir jetzt elektromagnetische Erscheinungen aus, setzen also

$$\mathfrak{e}=\mathfrak{m}=0$$

wir setzen ferner:

$$h=h'=H_\varkappa=H'_\varkappa=0$$

und wollen annehmen, daß auch die $\bar{\alpha}_\varkappa$, $\frac{\partial U}{\partial \bar{\alpha}_\varkappa}$, $\mathrm{P}'_\varkappa$ praktisch gleich Null sind.

Der Einfachheit wegen sollen noch die Absorptionsgrößen

$$\varsigma = \varsigma' = \gamma_\varkappa = \gamma'_\varkappa = 0 \text{ sein.}$$

Schließlich nehmen wir an, daß U nur in sehr geringem Maße von ψ abhängt, so daß wir $\frac{\partial U}{\partial \psi}$ und P'' praktisch gleich Null setzen dürfen, was für Gase und Flüssigkeiten zutrifft.

Die Wärmegleichung hat dann nach V, 79), 80), 81) und 82) die Form:

$$\frac{\partial U}{\partial T}\frac{d\,T}{d\,t} + \left(p + U - \sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}\right) \operatorname{div} \mathfrak{v} - \sum_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} \left[\pm P_{\varkappa\lambda}(\vartheta_{\varkappa\lambda}\rho_\varkappa\rho_\lambda - \rho_{\varkappa\lambda})\right] = 0, \qquad \text{V}\,a)$$

die Dichtegleichungen lauten jetzt:

$$\frac{\partial \rho_\varkappa}{\partial t} \pm P_{\varkappa\lambda}(\vartheta_{\varkappa\lambda}\rho_\varkappa\rho_\lambda - \rho_{\varkappa\lambda}) = 0, \qquad \text{VII}\,a)$$

dazu kommt noch die unseren Voraussetzungen gemäß konsequent spezialisierte Bewegungsgleichung:

$$\rho \frac{d'\mathfrak{v}}{d\,t} + \nabla p = 0\,. \qquad \text{I}\,a)$$

Da wir durch $H_\varkappa = H'_\varkappa = 0$ Diffusionsvorgänge ausgeschlossen haben, ist $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ und es folgt, wenn wir I $a)$ mit $\mathfrak{v}\cdot$, die Gleichungen VII $a)$ mit $\frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}$ multiplizieren und die so gewonnenen Gleichungen zur Wärmegleichung addieren, die Energiegleichung:

$$\frac{\partial\left(U + \frac{1}{2}\rho\,\mathfrak{v}^2\right)}{\partial t} + \operatorname{div}(p\,\mathfrak{v}) = 0. \qquad 111)$$

Die spezialisierten Gleichungen I $a)$, V $a)$ und VII $a)$ bilden also für sich ein energetisch geschlossenes System.

Im vorigen Abschnitte wurde betont, daß die angeschriebene Form der Dichtegleichungen nur den Typus repräsentiert. Ausführlich geschrieben lauten diese Gleichungen zum Beispiel für zwei Elemente und ihre binäre Verbindung:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \rho_{12}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - P_{12}(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \rho_{12}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} - P_{21}(\vartheta_{21}\rho_1\rho_2 - \rho_{21}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{21}(\vartheta_{21}\rho_1\rho_2 - \rho_{21}) = 0\,.
\end{aligned} \qquad 112)$$

Wie schon definiert, sind ρ_1, ρ_2 die Dichten der unverbundenen Elemente 1 und 2, dividiert durch für diese Elemente charakteristische Konstante A_1, A_2; sind ρ'_1, ρ'_2 die Dichten selbst, so ist:

$$\rho_1 = \frac{\rho'_1}{A_1} \qquad \rho_2 = \frac{\rho'_2}{A_2}\,. \qquad 113)$$

Weiter bedeutet ρ_{12} die Dichte des an 2 gebundenen Anteiles von 1, dividiert durch A_1, ρ_{21} die Dichte des an 1 gebundenen Anteiles von 2, dividiert durch A_2. Sind also wieder ρ'_{12}, ρ'_{21} die betreffenden Dichten selbst, so gilt:

$$\rho_{12} = \frac{\rho'_{12}}{A_1} \qquad \rho_{21} = \frac{\rho'_{21}}{A_2} \tag{114}$$

Schließlich fordern wir, daß für die definitionsgemäß stets positiven Funktionen P_{12}, P_{21} die Beziehung gelten solle:

$$P_{12} = P_{21} \tag{115}$$

und allgemein:

$$P_{\varkappa\lambda} = P_{\lambda\varkappa} \tag{116}$$

ebenso soll

$$\vartheta_{12} = \vartheta_{21} \tag{117}$$

beziehungsweise

$$\vartheta_{\varkappa\lambda} = \vartheta_{\lambda\varkappa} \tag{118}$$

sein.

Haben wir drei Elemente und ihre ternäre Verbindung vom Typus $1-2-3$, so lauten die betreffenden Dichtegleichungen:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{1,23}\left(\vartheta_{1,23}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{1,23}\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{1,2,3}\left(\vartheta_{1,2,3}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{1,2,3}\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + P_{12,3}\left(\vartheta_{12,3}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{12,3}\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,23}}{\partial t} - P_{1,23}\left(\vartheta_{1,23}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{1,23}\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,2,3}}{\partial t} - P_{1,2,3}\left(\vartheta_{1,2,3}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{1,2,3}\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{12,3}}{\partial t} - P_{12,3}\left(\vartheta_{12,3}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{12,3}\right) = 0,
\end{aligned} \tag{119}$$

wo wieder:

$$\rho_1 = \frac{\rho'_1}{A_1}, \quad \rho_2 = \frac{\rho'_2}{A_2}, \quad \rho_3 = \frac{\rho'_3}{A_3} \tag{120}$$

ist und $\rho_{1,23}$ die Dichte des gebundenen Anteiles von 1, dividiert durch A_1 bedeutet, ebenso $\rho_{1,2,3}$ die Dichte des gebundenen Anteiles von 2, dividiert durch A_2, $\rho_{12,3}$ die Dichte des gebundenen Anteiles von 3, dividiert durch A_3.

Sind also $\rho'_{1,23}$, $\rho'_{1,2,3}$, $\rho'_{12,3}$ die betreffenden Dichten selbst, so gilt wieder:

$$\rho_{1,23} = \frac{\rho'_{1,23}}{A_1}, \quad \rho_{1,2,3} = \frac{\rho'_{1,2,3}}{A_2}, \quad \rho_{12,3} = \frac{\rho'_{12,3}}{A_3}. \tag{121}$$

Ferner fordern wir analog wie oben die Relationen:

$$P_{1,23} = P_{1,2,3} = P_{12,3} \tag{122}$$

$$\vartheta_{1,23} = \vartheta_{1,2,3} = \vartheta_{12,3}. \tag{123}$$

Nehmen wir als weiteres Beispiel drei Elemente und ihre Verbindungen von der Form $1-2$ und $1-2-3$, dann werden die entsprechenden Dichtegleichungen die Gestalt haben:

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \rho_{12}) + P_{1,23}(\vartheta_{1,23}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,23}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{21}(\vartheta_{21}\rho_1\rho_2 - \rho_{21}) + P_{1,2,3}(\vartheta_{1,2,3}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,2,3}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + P_{3(12)}\left(\vartheta_{3(12)}\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\rho_3 - \rho_{12,3}\right) + P_{12,3}(\vartheta_{12,3}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{12,3}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - P_{12}(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \rho_{12}) + P_{(12)3}\left(\vartheta_{(12)3}\rho_{12}\rho_3 - \frac{1}{2}(\rho_{1,23} + \rho_{1,2,3})\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} - P_{21}(\vartheta_{21}\rho_1\rho_2 - \rho_{21}) + P_{(21)3}\left(\vartheta_{(21)3}\rho_{21}\rho_3 - \frac{1}{2}(\rho_{1,23} + \rho_{1,2,3})\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,23}}{\partial t} - P_{1,23}(\vartheta_{1,23}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,23}) - P_{(12)3}\left(\vartheta_{(12)3}\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\rho_3 - \rho_{1,23}\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,2,3}}{\partial t} - P_{1,2,3}(\vartheta_{1,2,3}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,2,3}) - P_{(21)3}\left(\vartheta_{(21)3}\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\rho_3 - \rho_{1,2,3}\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{12,3}}{\partial t} - P_{12,3}(\vartheta_{12,3}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{12,3}) - P_{3(12)}\left(\vartheta_{3(12)}\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\rho_3 - \rho_{12,3}\right) = 0\,.
\end{aligned}
\qquad 124)
$$

Dazu kommen die Relationen:

$$
\left.
\begin{aligned}
&P_{12} = P_{21}\\
&P_{1,23} = P_{1,2,3} = P_{12,3}\\
&P_{3(12)} = P_{(12)3} = P_{(21)3}
\end{aligned}
\right\} \quad 125)
$$

$$
\left.
\begin{aligned}
&\vartheta_{12} = \vartheta_{21}\\
&\vartheta_{1,23} = \vartheta_{1,2,3} = \vartheta_{12,3}\\
&\vartheta_{3(12)} = \vartheta_{(12)3} = \vartheta_{(21)3}
\end{aligned}
\right\} \quad 126)
$$

Die hier gegebenen Beispiele dürften hinreichen, um das Bildungsgesetz zu illustrieren, nach welchem die Dichtegleichungen für beliebige andere Fälle hingeschrieben werden können. Haben wir etwa die Elemente 1 und 2, sowie ihre Verbindungen $1-2$ und $1-2-1$, so gehen die entsprechenden Gleichungen aus 124) hervor, wenn wir den Index 3 durch 1 ersetzen und die sich dann ergebenden beiden Gleichungen für ρ_1, wie auch die Gleichungen für die nunmehr ebenfalls identischen Variablen $\rho_{1,21}$ und $\rho_{12,1}$, in je eine Gleichung zusammenziehen.

Wir erhalten so in diesem Falle die Gleichungsgruppe:

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \rho_{12}) + P_{1,21}(2\,\vartheta_{1,21}\rho_1^2\rho_2 - \rho_{1,21}) + P_{1(12)}\left(\vartheta_{1(12)}\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\rho_1 - \frac{1}{2}\rho_{1,21}\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{21}(\vartheta_{21}\rho_1\rho_2 - \rho_{21}) + P_{1,2,1}(\vartheta_{1,2,1}\rho_1^2\rho_2 - \rho_{1,2,1}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - P_{12}(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \rho_{12}) + P_{(12)1}\left(\vartheta_{(12)1}\rho_{12}\rho_1 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\rho_{1,21} + \rho_{1,2,1}\right)\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} - P_{21}(\vartheta_{21}\rho_1\rho_2 - \rho_{21}) + P_{(21)1}\left(\vartheta_{(21)1}\rho_{21}\rho_1 - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\rho_{1,21} + \rho_{1,2,1}\right)\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,21}}{\partial t} - P_{1,21}(2\,\vartheta_{1,21}\rho_1^2\rho_2 - \rho_{1,21}) - P_{(12)1}\left(2\,\vartheta_{(12)1}\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\rho_1 - \rho_{1,21}\right) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,2,1}}{\partial t} - P_{1,2,1}(\vartheta_{1,2,1}\rho_1^2\rho_2 - \rho_{1,2,1}) - P_{(21)1}\left(\vartheta_{(21)1}\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\rho_1 - \rho_{1,2,1}\right) = 0\,.
\end{aligned}
\qquad 127)
$$

Als leitende Gedanken für die Aufstellung spezieller Gruppen von Dichtegleichungen können wir vorläufig festsetzen:

1. Die einzelnen Glieder der Gleichungen sollen dem, in den Fundamentalgleichungen VII. festgelegten, Grundtypus entsprechen.

2. Die zur selben Verbindung gehörenden Gleichungen, wie jene für ρ_{12}, ρ_{21} oder für $\rho_{1,23}$, $\rho_{1,2,3}$, $\rho_{12,3}$, sollen durch Vertauschung von ρ_{12}, ρ_{21} beziehungsweise von $\rho_{1,23}, \rho_{1,2,3}, \rho_{12,3}$ ineinander übergehen.

Die Untersuchungen dieses Abschnittes werden uns in der Folge noch zu weiteren leitenden Gesichtspunkten führen.

Zum Schlusse dieses Artikels sei noch ergänzend betont, daß die innere Energie U nicht von den einzelnen Bestandteilen einer Verbindung für sich, sondern nur von ihrer Summe abhängt; also zum Beispiel nur von $\rho_{12}+\rho_{21}$ oder von $\rho_{1,23}+\rho_{1,2,3}+\rho_{12,3}$ u. s. f.

Bei der Bildung der Energiegleichung werden dementsprechend die zu derselben Verbindung gehörenden Dichtegleichungen zunächst addiert und dann erst mit dem zugehörigen Differentialquotienten von U multipliziert.

Führen wir noch die Bezeichnungen ein:

$$\frac{\rho_{\varkappa\lambda}+\rho_{\lambda\varkappa}}{2}=\bar{\rho}_{\varkappa\lambda}\,,\quad \frac{\rho_{\varkappa,\lambda\mu}+\rho_{\varkappa,\lambda,\mu}+\rho_{\varkappa\lambda,\mu}}{3}=\bar{\rho}_{\varkappa\lambda\mu}\,, \tag{128}$$

also zum Beispiel

$$\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}=\bar{\rho}_{12}\,,\quad \frac{\rho_{1,23}+\rho_{1,2,3}+\rho_{12,3}}{3}=\bar{\rho}_{123}\,,\quad \frac{\rho_{1,21}+\rho_{1,2,1}}{3}=\bar{\rho}_{121}\,, \tag{129}$$

dann ist die Summe der Gleichungen für ρ_{12}, ρ_{21} mit $\frac{1}{2}\frac{\partial U}{\partial \bar{\rho}_{12}}$ zu multiplizieren, die Summe der Gleichungen für $\rho_{1,23}$, $\rho_{1,2,3}$, $\rho_{12,3}$ mit $\frac{1}{3}\frac{\partial U}{\partial \bar{\rho}_{123}}$ u. s. f.

8. Die wichtigsten Deduktionen aus den Dichtegleichungen; Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen.

Ein Blick auf die Form der Dichtegleichungen zeigt, daß ihnen das fundamentale Gesetz der chemischen Massenwirkung zugrundeliegt.

Im Gleichgewichtsfalle sind die $\frac{\partial \rho_\varkappa}{\partial t}$ gleich Null und wir erhalten zum Beispiel aus den Gleichungen 112:

$$\begin{aligned} \vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2-\rho_{12}&=0\\ \vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2-\rho_{12}&=0\\ \vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2-\rho_{21}&=0\\ \vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2-\rho_{21}&=0. \end{aligned} \tag{130}$$

ϑ ist jedenfalls eine Funktion der Temperatur, wird aber im allgemeinen auch noch von anderen Zustandsvariablen, insbesondere von den $\rho_\varkappa$, abhängen.

Die Gleichungen 130) und die analogen aus anderen speziellen Gleichungsgruppen für den Gleichgewichtsfall folgenden, entsprechen dem bekannten Grundgesetz der chemischen Statik. Zu betonen ist aber, daß es sich hier nicht um ein kinetisches, sondern um ein wirkliches statisches Gleichgewicht handelt.

Aus den Gleichungen 130) folgt nun mit Rücksicht auf 117):

$$\rho_{12}=\rho_{21} \tag{131}$$

also nach 114):

$$\frac{\rho'_{12}}{\rho'_{21}} = \frac{A_1}{A_2}. \tag{132}$$

Ganz ebenso folgt aus den Gleichungen 119) oder 124) für den Gleichgewichtsfall:

$$\rho_{1,23} = \rho_{1,2,3} = \rho_{12,3} \tag{133}$$

$$\frac{\rho'_{1,23}}{A_1} = \frac{\rho'_{1,2,3}}{A_2} = \frac{\rho'_{12,3}}{A_3} \tag{134}$$

und aus den Gleichungen 127):

$$\rho_{1,21} = 2\,\rho_{1,2,1} \tag{135}$$

$$\frac{\rho'_{1,21}}{\rho'_{1,2,1}} = \frac{2\,A_1}{A_2}. \tag{136}$$

Ein analoges Resultat wird aus jeder Gleichungsgruppe folgen, welche dem im vorigen Artikel aufgestellten zweiten Leitgedanken gemäß gebaut ist.

Wir haben somit das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen aus unseren Dichtegleichungen für den Gleichgewichtsfall deduziert. Es zeigt sich, daß die charakteristischen Konstanten $A_\varkappa$ den Atomgewichten entsprechen.

Aus den Relationen 131), 133) und 135) folgt ferner mit Rücksicht auf 128) und 129):

$$\begin{aligned} \rho_{12} &= \rho_{21} = \bar{\rho}_{12} \\ \rho_{1,23} &= \rho_{1,2,3} = \rho_{12,3} = \bar{\rho}_{123} \\ \frac{1}{2}\,\rho_{1,21} &= \rho_{1,2,1} = \bar{\rho}_{121}. \end{aligned} \tag{137}$$

Bezeichnen wir noch das Molekulargewicht mit M, so ist:

$$\begin{aligned} \frac{\rho'_{12} + \rho'_{21}}{M_{12}} &= \frac{A_1\,\rho_{12} + A_2\,\rho_{21}}{M_{12}} \\ \frac{\rho'_{1,23} + \rho'_{1,2,3} + \rho'_{12,3}}{M_{123}} &= \frac{A_1\,\rho_{1,23} + A_2\,\rho_{1,2,3} + A_3\,\rho_{12,3}}{M_{123}} \\ \frac{\rho'_{1,21} + \rho'_{1,2,1}}{M_{121}} &= \frac{A_1\,\rho_{1,21} + A_2\,\rho_{1,2,1}}{M_{121}}, \end{aligned} \tag{138}$$

also im Gleichgewichtsfalle:

$$\begin{aligned} \frac{\rho'_{12} + \rho'_{21}}{M_{12}} &= \rho_{12} = \rho_{21} = \bar{\rho}_{12} \\ \frac{\rho'_{1,23} + \rho'_{1,2,3} + \rho'_{12,3}}{M_{123}} &= \rho_{1,23} = \rho_{1,2,3} = \rho_{12,3} = \bar{\rho}_{123} \\ \frac{\rho'_{1,21} + \rho'_{1,2,1}}{M_{121}} &= \frac{1}{2}\,\rho_{1,21} = \rho_{1,2,1} = \bar{\rho}_{121}. \end{aligned} \tag{139}$$

Wir gehen nun zur chemischen Kinetik über: Wieder erkennt man sofort, daß der Typus unserer Gleichungen dem wohlbekannten Grundgesetze der chemischen Kinetik für homogene Systeme entspricht. Für nichthomogene Systeme spielen natürlich auch die später eingehend zu behandelnden Diffusionsglieder eine Rolle.

Die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes hängt wesentlich von den stets positiven sonst aber frei verfügbaren Funktionen $P_{\varkappa\lambda}$ ab.

Die wichtigste prinzipielle Frage, welche wir hier zu beantworten haben, ist die nach dem Verhältnis der gebundenen Dichten einer Verbindung zueinander während der Reaktion.

Nehmen wir etwa wieder die Gleichungen 112), so ergibt die Differenz der zweiten und dritten Gleichung:

$$\frac{\partial(\rho_{12}-\rho_{21})}{\partial t}+P_{12}(\rho_{12}-\rho_{21})=0. \tag{140}$$

Ist also beim Beginne der Reaktion $\rho_{12}=\rho_{21}$, dann bleibt diese Gleichheit auch während der Reaktion bestehen.

Ganz analog erhält man aus den Gleichungen 119):

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial(\rho_{1,23}-\rho_{1,2,3})}{\partial t}+P_{123}(\rho_{1,23}-\rho_{1,2,3})=0\\ \frac{\partial(\rho_{1,2,3}-\rho_{12,3})}{\partial t}+P_{123}(\rho_{1,2,3}-\rho_{12,3})=0,\end{aligned}\right\} \tag{141}$$

aus den Gleichungen 124):

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial(\rho_{12}-\rho_{21})}{\partial t}+P_{12}(\rho_{12}-\rho_{21})+P_{(12)3}\,\vartheta_{(12)3}\,\rho_3(\rho_{12}-\rho_{21})=0\\ \frac{\partial(\rho_{1,23}-\rho_{1,2,3})}{\partial t}+P_{123}(\rho_{1,23}-\rho_{1,2,3})+P_{(12)3}(\rho_{1,23}-\rho_{1,2,3})=0\\ \frac{\partial(\rho_{1,2,3}-\rho_{12,3})}{\partial t}+P_{123}(\rho_{1,2,3}-\rho_{12,3})+P_{(12)3}(\rho_{1,2,3}-\rho_{12,3})=0,\end{aligned}\right\} \tag{142}$$

aus den Gleichungen 127):

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial(\rho_{12}-\rho_{21})}{\partial t}+P_{12}(\rho_{12}-\rho_{21})+P_{(12)1}\,\vartheta_{(12)1}\,\rho_1(\rho_{12}-\rho_{21})=0\\ \frac{\partial(\rho_{1,21}-2\rho_{1,2,1})}{\partial t}+P_{121}(\rho_{1,2,1}-2\rho_{1,2,1})+P_{(12)1}(\rho_{1,21}-2\rho_{1,2,1})=0.\end{aligned}\right\} \tag{143}$$

Analoge Gleichungen werden notwendig aus jeder Gleichungsgruppe folgen, welche nach dem im vorigen Artikel aufgestellten Grundsatze gebildet ist. Solange dieser Grundsatz festgehalten wird, kann auch das Hinzunehmen weiterer Glieder, zum Beispiel der Diffusionsglieder, keinen Einfluß auf das gewonnene Resultat haben.

Wir sind somit zu dem prinzipiellen Ergebnis gelangt, daß die im Gleichgewichtsfall geltenden Relationen 131), 133), 135) und alle aus anderen Gleichungsgruppen sich ergebenden analogen Beziehungen auch während der Reaktionen dauernd erhalten bleiben. Eine Abweichung von diesen fundamentalen Relationen wäre bei der gegebenen Form der Dichtegleichungen nur dann denkbar, wenn die betreffende Reaktion einen Gleichgewichtszustand überhaupt noch nie erreicht hätte. Schließen wir solche Fälle aus, so können wir unsere fundamentalen Relationen als jederzeit erfüllt ansehen.

Diese tiefgehende und einschneidende Folgerung, welche wir aus der Form unserer Dichtegleichungen gezogen haben, kennt die ursprüngliche Jaumann'sche Theorie[1] nicht. Wir wollen uns überlegen, wie weit dieses Resultat, unabhängig von der von uns gewählten Form der Dichtegleichungen, in der Natur der Sache selbst begründet ist.

Wir fordern, daß wenigstens im Gleichgewichtsfalle das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen aus den Gleichungen folgen müsse; ferner daß das Grundgesetz der chemischen Statik in

[1] l. c., p. 462.

den Gleichungen enthalten sei. Betrachten wir eine binäre Verbindung, so lautet die allgemeinste Form der Verbindungsgleichungen, welche diesen Forderungen genügt:

$$\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} + \vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 + \chi_1\,\rho_{12} + \chi_2\,\rho_{21} = 0$$
$$\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} + \vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 + \chi_3\,\rho_{12} + \chi_4\,\rho_{21} = 0, \qquad 144)$$

worin $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4, \vartheta_{12}, \vartheta_{21}$ Funktionen sind, zwischen denen die Relation

$$(\chi_1 + \chi_2)\,\vartheta_{21} = (\chi_3 + \chi_4)\,\vartheta_{12} \qquad 145)$$

bestehen muß. Für den Gleichgewichtsfall folgt dann, wie man leicht erkennt, tatsächlich:

$$\rho_{12} = \rho_{21} = \bar{\rho}_{12} \qquad 146)$$

und

$$\frac{\vartheta_{12}}{\chi_1 + \chi_2}\,\rho_1\,\rho_2 + \bar{\rho}_{12} = 0. \qquad 147)$$

Multiplizieren wir nun die erste der Gleichungen 144) mit ϑ_{21}, die zweite mit ϑ_{12} und nehmen dann die Differenz der beiden, so folgt:

$$\vartheta_{21}\,\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - \vartheta_{12}\,\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} = (\vartheta_{21}\,\chi_1 - \vartheta_{12}\,\chi_3)\,(\rho_{12} - \rho_{21}). \qquad 148)$$

Das heißt wenn und nur wenn $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ ist, bleibt die Relation $\rho_{12} = \rho_{21}$ auch während der Reaktion erhalten. Auf die Werte der χ kommt es dabei gar nicht an.

Bei unserer Formulierung der Dichtegleichungen ist die Bedingung $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ tatsächlich erfüllt, bei Jaumann ist sie nicht erfüllt. $\vartheta_{12}, \vartheta_{21}$ haben dort vielmehr entgegengesetztes Vorzeichen, ebenso können dort die Funktionen χ_2, χ_3 entgegengesetztes Vorzeichen besitzen.

Solche entgegengesetzte Vorzeichen sind jedenfalls unzulässig, wenn man negative Dichten unbedingt ausschließen will.

Ist zum Beispiel ϑ_{12} negativ, ϑ_{21} positiv und sind ρ_{12}, ρ_{21} zu Beginn der Reaktion praktisch gleich Null, so ist klar, daß ρ_{21} zunächst negativ werden wird.

Die Form unserer Dichtegleichungen hingegen gewährleistet das Positivbleiben der $\rho_\varkappa$.

Da die $P_{\varkappa\lambda}$ und die $\vartheta_{\varkappa\lambda}$ definitionsgemäß positive Funktionen sind, enthält, wie ein Blick auf die Gleichungen lehrt, jede unserer Dichtegleichungen die eigene Variable mit einem positiven, die fremden Variablen mit einem negativen Faktor behaftet, hieraus folgt aber ohneweiteres die aufgestellte Behauptung.

Haben wir somit gezeigt, warum wir von den Jaumann'schen Festsetzungen abgehen mußten, so ergab sich doch vorläufig noch kein zwingender Grund für die Postulierung der speziellen Relation $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$.

Die entscheidende Bedeutung dieser Relation werden wir erst bei der Deduktion des Entropieprinzips erkennen. Schon jetzt aber können wir zugunsten unserer Annahme sagen, daß ihr keine Erfahrungstatsache widerspricht, daß sie die einfachste und darum wohl auch die natürlichste ist.

Zum Schlusse dieses Artikels wollen wir noch das Prinzip der Erhaltung des Stoffes aus den Dichtegleichungen deduzieren.

Betrachten wir die Gleichungen 112), so folgt unmittelbar:

$$\frac{\partial(\rho_1 + \rho_{12})}{\partial t} = 0$$
$$\frac{\partial(\rho_2 + \rho_{21})}{\partial t} = 0. \qquad 149)$$

also mit Rücksicht auf 113) und 114):

$$\frac{\partial(\rho_1'+\rho_{12}')}{\partial t}=0$$
$$\frac{\partial(\rho_2'+\rho_{21}')}{\partial t}=0, \tag{150}$$

ebenso folgt aus den Gleichungen 119):

$$\frac{\partial(\rho_1'+\rho_{1,23}')}{\partial t}=0$$
$$\frac{\partial(\rho_2'+\rho_{1,2,3}')}{\partial t}=0 \tag{151}$$
$$\frac{\partial(\rho_3'+\rho_{12,3}')}{dt}=0\,.$$

Aus den Gleichungen 124) ergibt sich in Berücksichtigung des Umstandes, daß dauernd $\rho_{12}=\rho_{21}$ und $\rho_{1,23}=\rho_{1,2,3}=\rho_{12,3}$ ist:

$$\frac{\partial(\rho_1'+\rho_{12}'+\rho_{1\cdot 23}')}{\partial t}=0$$
$$\frac{\partial(\rho_2'+\rho_{21}'+\rho_{1,2,3}')}{\partial t}=0 \tag{152}$$
$$\frac{\partial(\rho_3'+\rho_{12,3}')}{\partial t}=0;$$

ganz analog erhält man aus 127):

$$\frac{\partial(\rho_1'+\rho_{12}'+\rho_{1\cdot 21}')}{\partial t}=0$$
$$\frac{\partial(\rho_2'+\rho_{21}'+\rho_{1,2,1}')}{\partial t}=0\,. \tag{153}$$

Damit ist nachgewiesen, daß die Kontinuitätsgleichung für jeden einzelnen Stoff erfüllt ist. Umgekehrt muß jede spezielle Gleichungsgruppe so gebaut sein, daß aus ihr das Prinzip der Erhaltung des Stoffes folge. Nach dem Schema der gegebenen Beispiele macht die Erfüllung dieser Bedingung keine Schwierigkeiten.

Es sei bemerkt, daß schon das Abstimmen der Dichtegleichungen auf dieses Prinzip in allgemeineren Fällen, wie sie etwa durch die Gleichungen 124) und 127) repräsentiert werden, keine ganz einfache Sache sein dürfte, wenn unsere fundamentalen Relationen nicht dauernd erfüllt sind.

9. Deduktion des Entropieprinzips.

Wir wenden unsere Aufmerksamkeit nunmehr wieder dem gesamten, in Artikel 7 aufgestellten, spezialisierten Systeme zu. Die Bewegungsgleichung bietet uns hier nichts Neues. Die Wärmegleichung $V\alpha$) besteht aus dem Fluxionsglied, dem Arbeitsglied, wobei

$$p+U-\sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}$$

der thermische Druck ist, und der chemischen Wärmeproduktion

$$\sum_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}\left[\pm P_{\varkappa\lambda}\left(\vartheta_{\varkappa\lambda}\,\rho_\varkappa\,\rho_\lambda-\rho_{\varkappa\lambda}\right)\right].$$

Das Gesetz der konstanten Wärmesummen folgt als ein Teil des Energieprinzips, mit welchem unser System im Einklang steht, von selbst.

Wir gehen jetzt an die Lösung unserer Hauptaufgabe, die Deduktion des Entropieprinzips aus dem hier vorliegenden spezialisierten geschlossenen System, beziehungsweise, da wir die Bewegungsgleichung ausschließen, aus der Wärmegleichung und den Dichtegleichungen.

Die Deduktionsmethode wurde in Artikel 4 allgemein und ausführlich behandelt; unseren dortigen Ausführungen gemäß bilden wir zunächst aus der Wärmegleichung und den Dichtegleichungen eine partielle Energiegleichung. Als einfachsten Fall legen wir der Deduktion zunächst die Dichtegleichungen 112) zugrunde. Bei der Bildung der Energiegleichung aus den Dichtegleichungen haben wir die ergänzenden Bemerkungen am Schlusse des Artikels 7 zu beachten, ferner machen wir gleich Gebrauch von der in Artikel 8 gewonnenen Erkenntnis, daß unsere fundamentalen Relationen, also hier $\rho_{12} = \rho_{21} = \bar{\rho}_{12}$ dauernd erfüllt sind.

Die Dichtegleichungen liefern dann den Beitrag:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial U}{\partial \rho_1}\frac{d\rho_1}{dt} + \rho_1 \frac{\partial U}{\partial \rho_1} \operatorname{div} \mathfrak{v} + \frac{\partial U}{\partial \rho_1}\left[P_{12}\left(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \bar{\rho}_{12}\right)\right] = 0 \\
&\frac{\partial U}{\partial \bar{\rho}_{12}}\frac{d\bar{\rho}_{12}}{dt} + \bar{\rho}_{12} \frac{\partial U}{\partial \bar{\rho}_{12}} \operatorname{div} \mathfrak{v} - \frac{\partial U}{\partial \bar{\rho}_{12}}\left[P_{12}\left(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \bar{\rho}_{12}\right)\right] = 0 \\
&\frac{\partial U}{\partial \rho_2}\frac{d\rho_2}{dt} + \rho_2 \frac{\partial U}{\partial \rho_2} \operatorname{div} \mathfrak{v} + \frac{\partial U}{\partial \rho_2}\left[P_{12}\left(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \bar{\rho}_{12}\right)\right] = 0.
\end{aligned} \tag{154}$$

Addieren wir diese Gleichungen zur Wärmegleichung, so folgt:

$$\frac{dU}{dt} + (p+U)\operatorname{div}\mathfrak{v} = 0 \tag{155}$$

Um die Entropiegleichung zu gewinnen, müssen wir noch die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
&\frac{d\rho_1}{dt} + \rho_1 \operatorname{div}\mathfrak{v} + P_{12}\left(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \bar{\rho}_{12}\right) = 0 \\
&\frac{d\bar{\rho}_{12}}{dt} + \bar{\rho}_{12} \operatorname{div}\mathfrak{v} - P_{12}\left(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \bar{\rho}_{12}\right) = 0 \\
&\frac{d\rho_2}{dt} + \rho_2 \operatorname{div}\mathfrak{v} + P_{12}\left(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \bar{\rho}_{12}\right) = 0,
\end{aligned} \tag{156}$$

beziehungsweise mit $\mathfrak{P}_1$, $\bar{\mathfrak{P}}_{12}$, $\mathfrak{P}_2$ multiplizieren und dann von der durch T dividierten Gleichung 155) subtrahieren. Wir erhalten dann:

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt} + \sum_{\varkappa}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} - \mathfrak{P}_\varkappa\right)\frac{d\rho_\varkappa}{dt} + \\
&\qquad + \left[(p+U)\frac{1}{T} - \sum_{\varkappa}\rho_\varkappa \mathfrak{P}_\varkappa\right]\operatorname{div}\mathfrak{v} - \sum_{\varkappa}\mathfrak{P}_\varkappa\left[\pm P_{12}\left(\vartheta_{12}\rho_1\rho_2 - \bar{\rho}_{12}\right)\right] = 0.
\end{aligned} \tag{157}$$

Die Funktionen $\mathfrak{P}_1$, $\mathfrak{P}_{12}$, $\mathfrak{P}_2$ sind nach 51) so definiert, daß

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt} + \left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \rho_1} - \mathfrak{P}_1\right)\frac{d\rho_1}{dt} + \left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \bar{\rho}_{12}} - \mathfrak{P}_{12}\right)\frac{d\rho_{12}}{dt} + \left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \rho_2} - \mathfrak{P}_2\right)\frac{d\rho_2}{dt}$$

die totale Fluxion einer Funktion S wird. Nach 53) erhalten wir für unsere $\mathfrak{P}$-Funktionen explizit:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{P}_1 &= \frac{\partial \mathfrak{W}(\rho_\varkappa)}{\partial \rho_1} - \int_1^T \frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial \rho_1}\,dT \\
\mathfrak{P}_{12} &= \frac{\partial \mathfrak{W}(\rho_\varkappa)}{\partial \bar{\rho}_{12}} - \int_1^T \frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial \bar{\rho}_{12}}\,dT \\
\mathfrak{P}_2 &= \frac{\partial \mathfrak{W}(\rho_\varkappa)}{\partial \rho_2} - \int_1^T \frac{1}{T^2}\frac{\partial U}{\partial \rho_2}\,dT.
\end{aligned} \tag{158}$$

Ferner müssen wir nach 52) verlangen:

$$p + U - T[\rho_1 \mathrm{P}_1 + \bar{\rho}_{12} \bar{\mathrm{P}}_{12} + \rho_2 \mathrm{P}_2] = TS \tag{159)}$$

und erhalten dann nach 59) und 62) die Relationen:

$$p = T\left[L(\rho_\varkappa) - \int_1^T \frac{1}{T^2}\left\{\left[\rho_1 \frac{\partial U}{\partial \rho_1} + \bar{\rho}_{12} \frac{\partial U}{\partial \bar{\rho}_{12}} + \rho_2 \frac{\partial U}{\partial \rho_2}\right] - U\right\} dT\right] \tag{160)}$$

$$L = \rho_1 \frac{\partial W}{\partial \rho_1} + \bar{\rho}_{12} \frac{\partial W}{\partial \bar{\rho}_{12}} + \rho_2 \frac{\partial W}{\partial \rho_2} - W + C_0 . \tag{161)}$$

Sind alle diese Bedingungen erfüllt, so lautet Gleichung 157):

$$\frac{\partial S}{\partial t} - P_{12} (\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 - \bar{\mathrm{P}}_{12}) (\vartheta_{12} \rho_1 \rho_2 - \bar{\rho}_{12}) = 0 , \tag{162)}$$

damit sie die Form der Entropiegleichung besitze, muß noch, da ja P_{12} eine stets positive Funktion ist,

$$(\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 - \bar{\mathrm{P}}_{12}) (\vartheta_{12} \rho_1 \rho_2 - \bar{\rho}_{12})$$

immer positiv bleiben, das heißt $(\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 - \bar{\mathrm{P}}_{12})$ und $(\vartheta_{12} \rho_1 \rho_2 - \bar{\rho}_{12})$ müssen gleichzeitig und gleichsinnig durch Null gehen.

Die Erfüllbarkeit aller geforderten Bedingungen können wir natürlich nur unter Zugrundelegung spezieller Werte für U und p nachweisen, wozu wir gleich übergehen werden. Vorerst sollen noch die für die einfachste Form der Dichtegleichungen soeben in aller Breite vorgetragenen Überlegungen, für die anderen in Artikel 7 behandelten Dichtegleichungen kurz skizziert beziehungsweise die Resultate hingeschrieben werden.

Die Dichten, von denen U und S in diesen Fällen abhängen wird, sind $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \bar{\rho}_{12}, \bar{\rho}_{123}, \bar{\rho}_{121}$.

Jeder dieser Variablen gehört eine P-Funktion zu, welche nach 53) allgemein durch:

$$\mathrm{P}_\varkappa = \frac{\partial W(\rho)}{\partial \rho_\varkappa} - \int_1^T \frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} dT \tag{163)}$$

definiert ist. Ebenso gelten nach 59) und 62 auch jetzt wieder die Relationen:

$$p = T\left[L(\rho) - \int_1^T \frac{1}{T^2}\left\{\sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} - U\right\} dT\right] \tag{164)}$$

$$L = \sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial W}{\partial \rho_\varkappa} - W + C_0 . \tag{165)}$$

Wieder sind die fundamentalen Relationen:

$$\begin{aligned} \rho_{12} &= \rho_{21} = \bar{\rho}_{12} \\ \rho_{1,23} &= \rho_{1,2,3} = \rho_{12,3} = \bar{\rho}_{123} \\ \frac{1}{2}\rho_{1,21} &= \rho_{1,2,1} = \bar{\rho}_{121} \end{aligned} \tag{166)}$$

dauernd erfüllt und mittels derselben gewinnen wir jene Form der Dichtegleichungen, welche für die Deduktion der Energie- und der Entropiegleichung in Betracht kommt. Diese lautet im Falle 119):

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{123}\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{123}\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + P_{123}\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{123}}{\partial t} - P_{123}\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0,
\end{aligned} \tag{167}$$

im Falle 124):

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) + P_{123}\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) + P_{123}\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + P_{(12)3}\,(\vartheta_{(12)3}\,\rho_{12}\,\rho_3 - \rho_{123}) + P_{123}\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) + P_{(12)3}\,(\vartheta_{(12)3}\,\rho_{12}\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{123}}{\partial t} - P_{123}\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) - P_{(12)3}\,(\vartheta_{(12)3}\,\rho_{12}\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0,
\end{aligned} \tag{168}$$

im Falle 127):

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) + 2P_{121}\,(\vartheta_{121}\,\rho_1^2\,\rho_2 - \rho_{121}) + P_{(12)1}\,(\vartheta_{(12)1}\,\rho_{12}\,\rho_1 - \rho_{121}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) + P_{121}\,(\vartheta_{121}\,\rho_1^2\,\rho_2 - \rho_{121}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) + P_{(12)1}\,(\vartheta_{(12)1}\,\rho_{12}\,\rho_1 - \rho_{121}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{121}}{\partial t} - P_{121}\,(\vartheta_{121}\,\rho_1^2\,\rho_2 - \rho_{121}) - P_{(12)1}\,(\vartheta_{(12)1}\,\rho_{12}\,\rho_1 - \rho_{121}) = 0.
\end{aligned} \tag{169}$$

Ohne daß wir die Überlegungen im einzelnen zu wiederholen brauchten, übersieht man nunmehr leicht, daß wir in den betrachteten drei Fällen, falls die Bedingungen 163), 164) und 165) jedesmal erfüllt sind, beziehungsweise zu den Gleichungen gelangen:

$$\frac{\partial S}{\partial t} - P_{123}\,(\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 + \mathrm{P}_3 - \overline{\mathrm{P}}_{123})\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0 \tag{170}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S}{\partial t} - P_{12}\,(\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 - \overline{\mathrm{P}}_{12})\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) - P_{123}\,(\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 + \mathrm{P}_3 - \overline{\mathrm{P}}_{123})\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) \\
- P_{(12)3}\,(\overline{\mathrm{P}}_{12} + \mathrm{P}_3 - \overline{\mathrm{P}}_{123})\,(\vartheta_{(12)3}\,\rho_{12}\,\rho_3 - \rho_{123}) = 0
\end{aligned} \tag{171}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial S}{\partial t} - P_{12}\,(\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 - \overline{\mathrm{P}}_{12})\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) - P_{121}\,(2\,\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 - \overline{\mathrm{P}}_{121})\,(\vartheta_{121}\,\rho_1^2\,\rho_2 - \rho_{121}) \\
- P_{(12)1}\,(\mathrm{P}_1 + \overline{\mathrm{P}}_{12} - \overline{\mathrm{P}}_{121})\,(\vartheta_{(12)1}\,\rho_{12}\,\rho_1 - \rho_{121}) = 0.
\end{aligned} \tag{172}$$

Es müssen somit, da die einzelnen Glieder voneinander wesentlich unabhängig sind, die Produkte:

$$\begin{aligned}
&(\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 + \mathrm{P}_3 - \overline{\mathrm{P}}_{123})\,(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3 - \rho_{123}) \\
&(\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 - \overline{\mathrm{P}}_{12})\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) \\
&(\overline{\mathrm{P}}_{12} + \mathrm{P}_3 - \overline{\mathrm{P}}_{123})\,(\vartheta_{(12)3}\,\rho_{12}\,\rho_3 - \rho_{123}) \\
&(2\mathrm{P}_1 + \mathrm{P}_2 - \overline{\mathrm{P}}_{121})\,(\vartheta_{121}\,\rho_1^2\,\rho_2 - \rho_{121}) \\
&(\mathrm{P}_1 + \overline{\mathrm{P}}_{12} - \overline{\mathrm{P}}_{121})\,(\vartheta_{(12)1}\,\rho_{12}\,\rho_1 - \rho_{121})
\end{aligned} \tag{173}$$

stets positive Werte haben.

Man erkennt, daß auch aus beliebigen anderen nach demselben Schema gebauten Dichtegleichungsgruppen ganz analoge Bedingungen folgen werden.

Wir wollen nunmehr für U und p bestimmte spezielle Werte einsetzen.

a) Ideale Gase.

Als ersten Spezialfall betrachten wir ideale Gase. Bei solchen ist bekanntlich:

$$U = T \sum_{\varkappa} c_{\varkappa} \rho_{\varkappa} + \sum_{\varkappa} N_{\varkappa} \rho_{\varkappa} \quad , \tag{174}$$

$$p = R T \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa} \, , \tag{175}$$

wo die $c_{\varkappa}$ und die $N_{\varkappa}$ konstante Größen sind, und zwar bedeutet $c_{\varkappa}$ die spezifische Wärme des betreffenden Gases bei konstantem Volumen und pro Mol, die $N_{\varkappa}$ sind energetische Niveaukonstante. R ist die universelle Gaskonstante.

Setzen wir die Werte aus 174) und 175) in 164) ein, so folgt:

$$L(\rho) = R \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa} , \tag{176}$$

dies in 165) eingesetzt, ergibt die partielle lineare Differentialgleichung erster Ordnung:

$$W - \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa} \frac{\partial W}{\partial \rho_{\varkappa}} + R \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa} - C_0 = 0 . \tag{177}$$

Ein vollständiges Integral derselben ist:

$$W = R \sum_{\varkappa} [\rho_{\varkappa} \ln \rho_{\varkappa} - \rho_{\varkappa}] + \sum_{\varkappa} C_{\varkappa} \rho_{\varkappa} + C_0 . \tag{178}$$

Setzen wir weiter 174) und 178) in 163) ein, so erhalten wir:

$$\mathrm{P}_{\varkappa} = R \ln \rho_{\varkappa} + C_{\varkappa} - c_{\varkappa} \ln T + N_{\varkappa} \left(\frac{1}{T} - 1 \right) . \tag{179}$$

Gehen wir mit diesen Werten der P-Funktionen in die Produkte 173) und fordern noch:

$$\begin{aligned}
R \ln \vartheta_{12} &= C_1 + C_2 - \bar{C}_{12} - (c_1 + c_2 - \bar{c}_{12}) \ln T + (N_1 + N_2 - \bar{N}_{12}) \left(\frac{1}{T} - 1 \right) \\
R \ln \vartheta_{123} &= C_1 + C_2 + C_3 - \bar{C}_{123} - (c_1 + c_2 + c_3 - \bar{c}_{123}) \ln T + (N_1 + N_2 + N_3 - \bar{N}_{123}) \left(\frac{1}{T} - 1 \right) \\
R \ln \vartheta_{(12)\,3} &= \bar{C}_{12} + C_3 - \bar{C}_{123} - (\bar{c}_{12} + c_3 - \bar{c}_{123}) \ln T + (\bar{N}_{12} + N_3 - \bar{N}_{123}) \left(\frac{1}{T} - 1 \right) \\
R \ln \vartheta_{121} &= 2\, C_1 + C_2 - \bar{C}_{121} - (2\, c_1 + c_2 - \bar{c}_{121}) \ln T + (2\, N_1 + N_2 - \bar{N}_{121}) \left(\frac{1}{T} - 1 \right) \\
R \ln \vartheta_{(12)\,1} &= C_1 + \bar{C}_{12} - \bar{C}_{121} - (c_1 + \bar{c}_{12} - \bar{c}_{121}) \ln T + (N_1 + \bar{N}_{12} - \bar{N}_{121}) \left(\frac{1}{T} - 1 \right) ,
\end{aligned} \tag{180}$$

so folgt:

$$
\begin{aligned}
(\mathrm{P}_1+\mathrm{P}_2-\overline{\mathrm{P}}_{12})(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2-\bar\rho_{12}) &= R\,\ln\frac{\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2}{\bar\rho_{12}}(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2-\bar\rho_{12})\\
(\mathrm{P}_1+\mathrm{P}_2+\overline{\mathrm{P}}_3-\overline{\mathrm{P}}_{123})(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3-\bar\rho_{123}) &= R\,\ln\frac{\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3}{\bar\rho_{123}}(\vartheta_{123}\,\rho_1\,\rho_2\,\rho_3-\bar\rho_{123})\\
(\mathrm{P}_{12}+\mathrm{P}_3-\overline{\mathrm{P}}_{123})(\vartheta_{(12)\,3}\,\bar\rho_{12}\,\rho_3-\bar\rho_{123}) &= R\,\ln\frac{\vartheta_{(12)\,3}\,\bar\rho_{12}\,\rho_3}{\bar\rho_{123}}(\vartheta_{(12)\,3}\,\bar\rho_{12}\,\rho_3-\bar\rho_{123}) \qquad 181)\\
(2\,\mathrm{P}_1+\mathrm{P}_2-\overline{\mathrm{P}}_{121})(\vartheta_{121}\,\rho_1^2\,\rho_2-\bar\rho_{121}) &= R\,\ln\frac{\vartheta_{121}\,\rho_1^2\,\rho_2}{\bar\rho_{123}}(\vartheta_{121}\,\rho_1^2\,\rho_2-\bar\rho_{121})\\
(\mathrm{P}_1+\mathrm{P}_{12}-\overline{\mathrm{P}}_{121})(\vartheta_{(12)\,1}\,\bar\rho_{12}\,\rho_1-\bar\rho_{121}) &= R\,\ln\frac{\vartheta_{(12)\,1}\,\bar\rho_{12}\,\rho_1}{\bar\rho_{121}}(\vartheta_{(12)\,1}\,\bar\rho_{12}\,\rho_1-\bar\rho_{121}).
\end{aligned}
$$

Das sind aber tatsächlich stets positive Größen, wie es verlangt war. Unser Gleichungssystem erfüllt also in diesem Falle das Entropieprinzip. Für die Berechnung der Entropie S erhalten wir nach 52) die Gleichung:

$$p+U-T\sum_{\varkappa}\rho_{\varkappa}\,\mathrm{P}_{\varkappa} = TS \qquad 182))$$

und es ergibt sich:

$$S=\sum_{\varkappa}\rho_{\varkappa}\,[c_{\varkappa}\ln T-R\ln\rho_{\varkappa}+R+c_{\varkappa}+N_{\varkappa}-C_{\varkappa}], \qquad 183)$$

die $C_{\varkappa}$ bestimmen die Niveaukonstanten der Entropie.

Es wurde schon in der Einleitung betont, daß in unseren Überlegungen notwendigerweise vielfach Altvertrautes in neuem Gewande wiederkehren wird; auch die zuletzt durchgeführten Untersuchungen sind in etwas anderer Form und anderem Zusammenhange wohlbekannt; siehe zum Beispiel M. Planck »Vorlesungen über Thermodynamik« 1905, p. 212.

Die komplette Durchrechnung des Problems war aber auch in diesem Falle des Zusammenhanges wegen unvermeidlich, da die von uns aufgestellten Dichtegleichungen und die durch dieselben ermöglichte reinliche Deduktion der Differentialform des Entropieprinzips vollständig neu sind.

Wir kehren nunmehr zur Gleichung 176) zurück; in 178) haben wir ein vollständiges aber keineswegs das allgemeine Integral dieser Gleichung gewonnen. W, $\overline{\mathrm{P}}_{\varkappa}$ und damit auch S könnten eine ganz andere Form besitzen und das Entropieprinzip trotzdem erfüllt sein, vorausgesetzt, daß man die Funktionen $\vartheta_{\varkappa\lambda}$ entsprechend definiert.

Sind die $\vartheta_{\varkappa\lambda}$ nicht explizit bekannt, so folgt, bei den gegebenen Werten von U und p, die Form von S, allein aus dem Entropieprinzip nur dann eindeutig, wenn wir noch fordern, daß die Entropie jedes einzelnen Stoffes von den übrigen Stoffen unabhängig sein soll.

Aus dieser Forderung folgt, nach 182), daß $\mathrm{P}_{\varkappa}$ nur von T und dem zugehörigen $\rho_{\varkappa}$ abhängen darf, dies bedingt weiter, daß $\dfrac{\partial W}{\partial\rho_{\varkappa}}$ nur von dem betreffenden $\rho_{\varkappa}$ abhängt und damit zerfällt die Gleichung 177) in die Einzelgleichungen:

$$W_{\varkappa}-\rho_{\varkappa}\frac{d\,W_{\varkappa}}{d\,\rho_{\varkappa}}+R\,\rho_{\varkappa}-C_{0\varkappa}=0, \qquad 184)$$

das sind aber gewöhnliche Differentialgleichungen, deren vollständige Lösungen die Form haben:

$$W_{\varkappa}-C_{0\varkappa}=R\,(\rho_{\varkappa}\ln\rho_{\varkappa}-\rho_{\varkappa})+C_{\varkappa}\,\rho_{\varkappa}. \qquad 185)$$

Die Entropiefunktion ist natürlich ohne jede weitere Annahme stets vollständig bestimmt, wenn, was wir im Prinzip im Sinne unseres geschlossenen Gleichungssystems fordern wollen und müssen, die P-Funktionen selbst gegeben sind.

Solange uns die Erfahrung nicht zu einer anderen Annahme zwingt, bleiben wir im gegebenen Falle bei der Definition der $P_{\varkappa\lambda}$ durch 179).

Für ϑ_{12} erhalten wir dann aus 180), wenn wir

$$\begin{aligned} &\frac{1}{R}[C_1 + C_2 - \bar{C}_{12} - N_1 - N_2 + \bar{N}_{12}] = \ln a \\ &\frac{1}{R}[c_1 + c_2 - \bar{c}_{12}] = c \qquad\qquad 186) \\ &\frac{1}{R}[N_1 + N_2 - \bar{N}_{12}] = b \end{aligned}$$

setzen, die bekannte Formel:

$$\vartheta_{12} = a \cdot e^{\frac{b}{T}} \cdot T^{c} \qquad 187)$$

beziehungsweise falls die Summe der Atomwärmen gleich der Molekularwärme ist:

$$\vartheta_{12} = a\, e^{\frac{b}{T}}. \qquad 188)$$

ϑ_{12} und ebenso die übrigen ϑ-Funktionen sind im hier behandelten Spezialfall jedenfalls nur Funktionen der Temperatur, in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Die Bedeutung unserer Festsetzung $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ und der analogen für die übrigen ϑ-Funktionen, welche am Schlusse des Artikels 8 besprochen wurden, für die Deduktion des Entropieprinzips ist nach den jetzt durchgeführten Untersuchungen unmittelbar klar. Gerade diese Festsetzung und die mit ihr verknüpften Fundamentalrelationen 166) gestatten das Zusammenfassen der aus den Dichtegleichungen stammenden Glieder in Produkte von der Form:

$$(P_1 + P_2 - \bar{P}_{12})(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}),$$

welche für unsere Zwecke äußerst vorteilhaft waren.

Knüpfen wir etwa an die nach dem Prinzip der Erhaltung des Stoffes entsprechend ergänzten allgemeinen Gleichungen 144) an, so müßte wegen des Entropieprinzips:

$$(P_{12} - P_1)(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 + \chi_1\,\rho_{12} + \chi_2\,\rho_{21}) + (P_{21} - P_2)(\vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 + \chi_3\,\rho_{12} + \chi_4\,\rho_{21}) \qquad 189)$$

stets positiv sein. Fügt man entsprechend 145) und 147) noch die Forderung hinzu, daß

$$\frac{\vartheta_{12}}{\chi_1 + \chi_2} = \frac{\vartheta_{21}}{\chi_3 + \chi_4} \qquad 190)$$

lediglich eine Funktion der Temperatur sein soll, so ist die verlangte Bedingung mit unseren P-Funktionen offenbar nicht zu erfüllen, welche Werte man auch den χ beilegen mag. Wollte man aber auch von gewissen, durch die Erfahrung nahegelegten und von uns akzeptierten, speziellen Forderungen abgehen, so dürfte es doch zumindest ein sehr schwieriges und kompliziertes Geschäft sein, das Gleichungssystem ohne die Beziehung $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ und ohne die Fundamentalrelationen mit dem Entropieprinzip in Einklang zu bringen. Ich konnte jedenfalls, trotz verschiedener Versuche, keinen zu diesem Ziele führenden, gangbaren Weg finden.

Wir gehen nunmehr zu einem zweiten Spezialfall, einer formalen Erweiterung des ersten über, welcher ein gewisses theoretisches Interesse besitzt.

b) Erweiterung des vorigen Ansatzes.

Wir wollen die Gase jetzt durch die van der Waals'sche Zustandsgleichung charakterisieren, aber unter Beibehaltung der Voraussetzung, daß jedes einzelne Gas sich so verhält, als ob die anderen nicht zugegen wären.

Wir setzen demgemäß:

$$U = T\sum_{\varkappa} c_{\varkappa}\rho_{\varkappa} + \sum_{\varkappa} X_{\varkappa}\rho_{\varkappa} - \sum_{\varkappa} a_{\varkappa}\rho_{\varkappa}^2 \tag{191}$$

$$p = T\sum_{\varkappa} \frac{R}{\frac{1}{\rho_{\varkappa}} - b_{\varkappa}} - \sum_{\varkappa} a_{\varkappa}\rho_{\varkappa}^2, \tag{192}$$

wo die $a_{\varkappa}$ und $b_{\varkappa}$ konstante Größen sind.

Wir erhalten jetzt:

$$L(p) = \sum_{\varkappa}\left[\frac{R}{\frac{1}{\rho_{\varkappa}} - b_{\varkappa}} - a_{\varkappa}\rho_{\varkappa}^2\right] \tag{193}$$

und folglich:

$$W - \sum_{\varkappa}\rho_{\varkappa}\frac{\partial W}{\partial \rho_{\varkappa}} + \sum_{\varkappa}\frac{R}{\frac{1}{\rho_{\varkappa}} - b_{\varkappa}} - \sum_{\varkappa} a_{\varkappa}\rho_{\varkappa}^2 - C_0 = 0, \tag{194}$$

beziehungsweise nach unserer obigen Voraussetzung:

$$W_{\varkappa} - C_{0\varkappa} - \rho_{\varkappa}\frac{dW_{\varkappa}}{d\rho_{\varkappa}} + \frac{R}{\frac{1}{\rho_{\varkappa}} - b_{\varkappa}} - a_{\varkappa}\rho_{\varkappa}^2 = 0. \tag{195}$$

Die vollständigen Lösungen dieser gewöhnlichen Differentialgleichungen lauten:

$$W_{\varkappa} - C_{0\varkappa} = R\rho_{\varkappa}\ln\frac{\rho_{\varkappa}}{1 - \rho_{\varkappa}b_{\varkappa}} - a_{\varkappa}\rho_{\varkappa}^2 + C_{\varkappa}\rho_{\varkappa}, \tag{196}$$

daraus und aus 191) folgt:

$$P_{\varkappa} = R\ln\rho_{\varkappa} - R\ln(1 - \rho_{\varkappa}b_{\varkappa}) + R\frac{1}{1 - \rho_{\varkappa}b_{\varkappa}} + C_{\varkappa} - 2a_{\varkappa}\rho_{\varkappa} - c_{\varkappa}\ln T + (X_{\varkappa} - 2a_{\varkappa}\rho_{\varkappa})\left(\frac{1}{T} - 1\right). \tag{197}$$

Für die Entropie erhalten wir nach 182):

$$S = \sum_{\varkappa}\rho_{\varkappa}\left[c_{\varkappa}\ln T - R\ln\frac{\rho_{\varkappa}}{1 - \rho_{\varkappa}b_{\varkappa}} + c_{\varkappa} + X_{\varkappa} - C_{\varkappa}\right]. \tag{198}$$

Um das Positivbleiben der Produkte 173) zu sichern, fordern wir in Analogie zu 180):

$$\begin{aligned} R\ln\vartheta_{12} = {} & R\ln\frac{1 - \rho_{12}b_{12}}{(1 - \rho_1 b_1)(1 - \rho_2 b_2)} + R\left[\frac{1}{1 - \rho_1 b_1} + \frac{1}{1 - \rho_2 b_2} - \frac{1}{1 - \rho_{12}b_{12}}\right] + \\ & + C_1 + C_2 - C_{12} - (c_1 + c_2 - c_{12})\ln T + (X_1 + X_2 - X_{12})\left(\frac{1}{T} - 1\right) - \frac{2}{T}\left[a_1\rho_1 + a_2\rho_2 - a_{12}\rho_{12}\right] \end{aligned} \tag{199}$$

und so fort für die anderen ϑ-Funktionen.

Aus den Dichtegleichungen 112) beziehungsweise 156) und aus:

$$\begin{aligned} \vartheta_{12} = {} & \frac{1 - \rho_{12}\bar{b}_{12}}{(1 - \rho_1 b_1)(1 - \rho_2 b_2)}\, e^{\left(\frac{1}{1 - \rho_1 b_1} + \frac{1}{1 - \rho_2 b_2} - \frac{1}{1 - \rho_{12}\bar{b}_{12}}\right)} \cdot e^{\frac{1}{R}\left[C_1 + C_2 - \bar{C}_{12} - X_1 - X_2 + \bar{X}_{12}\right]} \cdot \\ & \cdot e^{\frac{1}{T}\left\{X_1 + X_2 - \bar{X}_{12} - 2a_1\rho_1 - 2a_2\rho_2 + 2\bar{a}_{12}\rho_{12}\right\}\frac{1}{R}} \cdot T^{-(c_1 + c_2 - \bar{c}_{12})\frac{1}{R}} \end{aligned} \tag{200}$$

erkennt man sofort, daß $\rho_\varkappa$ den Wert $\frac{1}{b_\varkappa}$ nie erreichen kann; konvergiert nämlich ρ_1 beziehungsweise ρ_2, gegen $\frac{1}{b_1}$ beziehungsweise $\frac{1}{b_2}$ so konvergiert ϑ_{12} gegen Unendlich, geht ρ_{12} gegen $\frac{1}{b_{12}}$ so konvergiert ϑ_{12} gegen Null. Damit ist gleichzeitig sichergestellt, daß ϑ_{12} auch jetzt stets positiv bleibt. Gerade in diesen Ergebnissen liegt das Interesse, welches der behandelte Fall bietet.

Wir haben somit wieder alle geforderten Bedingungen erfüllt, das Entropieprinzip folgt auch in diesem Spezialfall aus dem geschlossenen System.

Bemerkt sei noch, daß der thermische Druck

$$p + U - \sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}$$

in dem soeben behandelten Falle nicht mehr mit p selbst identisch ist, sondern sich gleich

$$T \sum_\varkappa \frac{R}{\frac{1}{\rho_\varkappa} - b_\varkappa}$$

ergibt.

Es wäre ganz interessant, einerseits noch weiter in Details einzudringen, andrerseits noch weitere Spezialfälle, zum Beispiel den nach dem Schema der idealen Gase sehr einfach zu erledigenden Fall verdünnter Lösungen, zu behandeln. Um nicht allzu weitläufig zu werden, müssen wir uns aber in dieser Hinsicht etwas beschränken und wollen zum Schlusse dieses Artikels nur noch einige allgemeine Überlegungen bringen.

c) Allgemeinere Fälle.

1. Halten wir an der Voraussetzung fest, daß wie bisher das Verhalten der einzelnen chemischen Komponenten von den anderen gleichzeitig vorhandenen unabhängig ist und setzen wir:

$$U = \sum_\varkappa U'_\varkappa(T)\,\rho_\varkappa + \sum_\varkappa U''_\varkappa(\rho_\varkappa) \tag{201}$$

$$p = T \sum_\varkappa p'_\varkappa(\rho_\varkappa) + \sum_\varkappa p''_\varkappa(\rho_\varkappa), \tag{202}$$

wo die $U'_\varkappa(T)$ Funktionen von T, die $U''_\varkappa(\rho_\varkappa)$, $p'_\varkappa(\rho_\varkappa)$ und $p''_\varkappa(\rho_\varkappa)$ Funktionen von $\rho_\varkappa$ allein sind.

Aus 164) ergibt sich dann die Bedingung:

$$\sum_\varkappa p''_\varkappa(\rho_\varkappa) = \sum_\varkappa\left(\rho_\varkappa \frac{\partial U''_\varkappa(\rho_\varkappa)}{\partial \rho_\varkappa} - U''_\varkappa(\rho_\varkappa)\right) \tag{203}$$

und es folgt:

$$L(\rho) = \sum_\varkappa \left(p'_\varkappa(\rho_\varkappa) + p''_\varkappa(\rho_\varkappa)\right). \tag{204}$$

Da 165) voraussetzungsgemäß wieder zerfällt, haben wir:

$$W_\varkappa - \rho_\varkappa \frac{\partial W_\varkappa}{\partial \rho_\varkappa} + L_\varkappa - C_{0\varkappa} = 0 \tag{205}$$

und als vollständige Lösungen:

$$W_\varkappa - C_{0\varkappa} = \rho_\varkappa\left[C_\varkappa + \int_1^{\rho_\varkappa} \frac{1}{\rho_\varkappa^2} L_\varkappa \, d\rho_\varkappa\right]. \tag{206}$$

Für $P_\varkappa$ gibt das allgemein:

$$P_\varkappa = C_\varkappa + \int_1^{\rho_\varkappa} \frac{1}{\rho_\varkappa^2} L_\varkappa \, d\rho_\varkappa + \frac{1}{\rho_\varkappa} L_\varkappa - \int_1^T \frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} \, dT \tag{207}$$

und durch Einsetzen unserer Werte:

$$\mathrm{P}_\varkappa = C_\varkappa + \int_1^{\rho_\varkappa} \frac{1}{\rho_\varkappa^2}\,(p'_\varkappa + p''_\varkappa)\,d\rho_\varkappa + \frac{1}{\rho_\varkappa}\,p'_\varkappa - \frac{1}{\rho_\varkappa}\,U''_\varkappa - \int_1^T \frac{1}{T^2}\,U'_\varkappa\,dT + \frac{1}{T}\,\frac{\partial U''_\varkappa}{\partial \rho_\varkappa}. \tag{208}$$

Die Funktionen $\vartheta_{\varkappa\lambda}$ lassen sich nun formal immer so bestimmen, daß die Produkte 173) stets positiv bleiben, womit dann allen Forderungen des Entropieprinzips Genüge geleistet wurde. Natürlich muß in jedem Spezialfall die Übereinstimmung der so gewonnenen ϑ-Funktionen mit der Erfahrung nachgeprüft werden.

Der Wert der Entropiefunktion selbst folgt wieder aus 182).

Es macht durchaus keine Schwierigkeiten, das Problem für beliebig komplizierte Fälle durchzurechnen, solange man an der Voraussetzung festhält, daß die einzelnen chemischen Komponenten voneinander unabhängig sind. Lassen wir diese Voraussetzung fallen, so wird die Aufgabe lediglich dadurch erschwert, daß nun die Gleichung 165) im allgemeinen nicht mehr zerfällt. Statt der willkürlichen Konstanten tritt dann in der Lösung eine willkürliche Funktion auf, wir behalten in unseren Verfügungen eine weitgehende Freiheit beziehungsweise Unbestimmtheit, welche erst verschwindet, wenn uns die ϑ-Funktionen beziehungsweise die P-Funktionen selbst anderweitig gegeben sind. Das wird natürlich von unserem Standpunkte aus im Prinzip vorausgesetzt, praktisch aber kennen wir die genaue Form der in Frage stehenden Funktionen meist nicht, wodurch einer völlig allgemeinen Durchrechnung des Problems der Boden entzogen wird.

Wir bemerken, daß in solchen allgemeinen Fällen natürlich auch die $\mathrm{P}_{\varkappa\lambda}$ und die $\vartheta_{\varkappa\lambda}$ von allen $\rho_\varkappa$ abhängen können. Das heißt die Anwesenheit fremder, an der Reaktion selbst nicht beteiligter Stoffe kann sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit, die $P_{\varkappa\lambda}$ sind ja bei uns stets positive, sonst aber beliebige Funktionen beliebiger Variablen, katalytisch beeinflussen, als auch die ϑ-Funktionen, also die Gleichgewichtsfunktionen der chemischen Statik.

2. Die bisher festgehaltene Voraussetzung der Unabhängigkeit der einzelnen Komponenten voneinander ist praktisch wohl niemals exakt erfüllt; um auch für den allgemeineren Fall ein Beispiel zu geben, machen wir folgenden, zu einer weitgehenden Anpassung an die Erfahrung befähigten Ansatz:

$$U = \sum_\varkappa U'_\varkappa(T)\,\rho_\varkappa + U''(\rho_\varkappa) \tag{201a}$$

$$p = TR\sum_\varkappa \rho_\varkappa + T\left[\sum_\varkappa \rho_\varkappa\,\frac{\partial F(\rho_\varkappa)}{\partial \rho_\varkappa} - F(\rho_\varkappa)\right] + p''(\rho_\varkappa), \tag{202a}$$

hierin sind $U''(\rho_\varkappa)$ und $F(\rho_\varkappa)$ zunächst ganz beliebig Funktionen aller $\rho_\varkappa$.

Aus 164) erhalten wir wieder die Bedingung:

$$p''(\rho_\varkappa) = \sum_\varkappa \rho_\varkappa\,\frac{\partial U''(\rho_\varkappa)}{\partial \rho_\varkappa} - U''(\rho_\varkappa) \tag{203a}$$

und weiter:

$$L(\rho) = \sum_\varkappa \rho_\varkappa\,\frac{\partial\,(F(\rho_\varkappa) + U''(\rho_\varkappa))}{\partial \rho_\varkappa} - (F(\rho_\varkappa) + U''(\rho_\varkappa)) + R\sum_\varkappa \rho_\varkappa. \tag{204a}$$

Nun ist, wie man sofort sieht,

$$W - C_0 = \sum_\varkappa \rho_\varkappa\,[C_\varkappa + R\ln \rho_\varkappa] + F(\rho_\varkappa) + U''(\rho_\varkappa) \tag{206a}$$

ein vollständiges Integral der Gleichung:

$$W - \sum_\varkappa \rho_\varkappa\,\frac{\partial W}{\partial \rho_\varkappa} + L(\rho) - C'_0 = 0. \tag{205a}$$

Halten wir an diesem Integral fest, so folgt:

$$\mathrm{P}_\varkappa = C_\varkappa + R \ln \rho_\varkappa + R + \frac{\partial\left(F(\rho_\varkappa) + U''(\rho_\varkappa)\right)}{\partial \rho_\varkappa} - \int_1^T \frac{1}{T^2} U'_\varkappa(T)\, dT + \frac{\partial U''(\rho_\varkappa)}{\partial \rho_\varkappa}\left(\frac{1}{T} - 1\right) \qquad 208a)$$

und wir können also bei entsprechender Definition der ϑ-Funktionen wieder alle geforderten Bedingungen erfüllen.

Wir schließen damit die Untersuchungen dieses Artikels; auf spezielle, durch statistische Überlegungen der kinetischen Gastheorie nahegelegte Ansätze einzugehen, haben wir, als dem hier vertretenen Standpunkte inkongruent, absichtlich vermieden.

10. Metamerie, Polymerie, Kondensation, Erstarren, Nebenvalenzen.

Wir wollen in diesem Artikel das System unserer Dichtegleichungen, an ihrem Grundtypus stets festhaltend, so erweitern, daß es auch die im Titel angeführten Erscheinungen mitbeherrscht.

Was zunächst die Metamerie anbetrifft, so liegt es vollständig im Geiste unserer Gleichungen, daß ein Stoff gleicher Zusammensetzung aber verschiedener Konstitution, zum Beispiel ρ_{123} und ρ_{132}, verschiedenen Gleichungen genügt, also auch verschiedene Eigenschaften hat. In dem erwähnten Beispiele hätten wir etwa die analog zu 119) gebildeten Gleichungen:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{1,23}(\vartheta_{1,23}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,23}) + P_{1,32}(\vartheta_{1,32}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,32}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{1,2,3}(\vartheta_{1,2,3}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,2,3}) + P_{13,2}(\vartheta_{13,2}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{13,2}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + P_{12,3}(\vartheta_{12,3}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{12,3}) + P_{1,3,2}(\vartheta_{1,3,2}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,3,2}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,23}}{\partial t} - P_{1,23}(\vartheta_{1,23}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,23}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,2,3}}{\partial t} - P_{1,2,3}(\vartheta_{1,2,3}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,2,3}) = 0 \qquad 209)\\
&\frac{\partial \rho_{12,3}}{\partial t} - P_{12,3}(\vartheta_{12,3}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{12,3}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,32}}{\partial t} - P_{1,32}(\vartheta_{1,32}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,32}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{13,2}}{\partial t} - P_{13,2}(\vartheta_{13,2}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{13,2}) = 0\\
&\frac{\partial \rho_{1,3,2}}{\partial t} - P_{1,3,2}(\vartheta_{1,3,2}\rho_1\rho_2\rho_3 - \rho_{1,3,2}) = 0
\end{aligned}$$

Die Bedeutung der Variablen und die Bedingungen, denen die P-Funktionen und die ϑ-Funktionen genügen müssen, sind die analogen wie früher.

Es liegt aber ganz im Rahmen unserer Gleichungen, selbst eine Allotropie von völlig gleichartigen Verbindungen oder auch von Elementen zuzulassen. Kommen etwa die Elemente 1 und 2 in zwei allotropen Modifikationen vor, so lauten die Gleichungen für diese und ihre binäre Verbindung zum Beispiel in Analogie zu 112):

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) = 0 \\
&\frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} + \hat{P}_{12}\,(\hat{\vartheta}_{12}\,\hat{\rho}_1\,\hat{\rho}_2 - \rho_{12}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) - \hat{P}_{12}\,(\hat{\vartheta}_{12}\,\hat{\rho}_1\,\hat{\rho}_2 - \rho_{12}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} - P_{21}\,(\vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{21}) - \hat{P}_{21}\,(\hat{\vartheta}_{21}\,\hat{\rho}_1\,\hat{\rho}_2 - \rho_{21}) = 0 \\
&\frac{\partial \hat{\rho}_2}{\partial t} + \hat{P}_{21}\,(\hat{\vartheta}_{21}\,\hat{\rho}_1\,\hat{\rho}_2 - \rho_{21}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{21}\,(\vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{21}) = 0.
\end{aligned} \tag{210}$$

Sehr einfach ergeben sich auch die Gleichungen für die Erscheinungen der Polymerie.

Wir wollen hier als Beispiel nur die Gleichungen für einen Stoff und seine binäre Verbindung mit sich selbst geben:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{11}\,(2\,\vartheta_{11}\,\rho_1^2 - \rho_{11}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{11}}{\partial t} - P_{11}\,(2\,\vartheta_{11}\,\rho_1^2 - \rho_{11}) = 0.
\end{aligned} \tag{211}$$

Dabei ist unseren früheren Festsetzungen gemäß:

$$\begin{aligned}
\rho_{11} &= \frac{\rho'_{11}}{A_1} \\
\bar{\rho}_{11} &= \frac{\rho'_{11}}{2\,A_1}
\end{aligned} \tag{212}$$

also

$$\frac{1}{2}\,\rho_{11} = \bar{\rho}_{11}. \tag{213}$$

dementsprechend können wir 211) auch schreiben:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{11}\,2\,(\vartheta_{11}\,\rho_1^2 - \bar{\rho}_{11}) = 0 \\
&\frac{\partial \bar{\rho}_{11}}{\partial t} - P_{11}\,(\vartheta_{11}\,\rho_1^2 - \bar{\rho}_{11}) = 0
\end{aligned} \tag{214}$$

und erhalten bei der Bildung der Entropiegleichung das Produkt:

$$(2\,\mathrm{P}_1 - \bar{\mathrm{P}}_{11})\,(\vartheta_{11}\,\rho_1^2 - \bar{\rho}_{11}), \tag{215}$$

welches durch geeignete Definition von ϑ_{11}, wie man zum Beispiel unter Zugrundelegung der früher behandelten Spezialfälle leicht erkennt, stets positiv erhalten werden kann.

Nach dem gegebenen Typus lassen sich die Gleichungen auch für beliebig komplizierte Fälle von Polymerie hinschreiben, natürlich wird die Zahl der Gleichungen entsprechend größer und die Charakterisierung der einzelnen Größen durch Indizes etwas umständlich. Wesentliche Schwierigkeiten aber treten nicht auf.

Auch hier ließen sich an die Gleichungen wieder interessante Detailuntersuchungen knüpfen, auf die wir leider an dieser Stelle nicht eingehen können. Beispielshalber sei erwähnt, daß sich die Drucksteigerung bei der Dissoziation ohneweiters aus unseren Gleichungen ergibt.

Haben wir etwa ideale Gase, so ist:

$$p = R\,T\,(\rho_1 + \bar{\rho}_{11}). \qquad 216)$$

Ist also anfangs eine bestimmte Gasmenge praktisch undissoziiert $\rho_1 = 0$, zum Schlusse dieselbe Gasmenge im gleichen Volumen vollständig dissoziiert $\bar{\rho}_{11} = 0$, so haben wir im ersten Falle:

$$p' = R\,T\,\bar{\rho}_{11} \qquad 217)$$

im zweiten Falle:

$$p'' = R\,T\,\rho_1 \qquad 218)$$

und da aus 211) folgt:

$$\rho_1 + \rho_{11} = \text{konst}, \qquad 219)$$

ergibt sich mit Rücksicht auf 213):

$$p'' = 2\,p'. \qquad 220)$$

Was nun die Erscheinungen der Kondensation und des Erstarrens anbetrifft, so erklären wir, wie das auch G. Jaumann tut, die verschiedenen Aggregatzustände durch allotrope Modifikationen des betreffenden Stoffes, welche durch Dichtegleichungen vom gleichen Typus beherrscht werden, wie die bisher behandelten Erscheinungen.

Tritt keine Polymerisierung ein, so haben wir im einfachsten Falle:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_1\,(\vartheta_1\,\rho_1 - \hat{\rho}_1) &= 0 \\ \frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} - P_1\,(\vartheta_1\,\rho_1 - \hat{\rho}_1) &= 0. \end{aligned} \qquad 221)$$

Es sind also immer beide Modifikationen vorhanden, die beiden Phasen unterscheiden sich durch ein starkes Überwiegen einer derselben. Der Übergang ist im Prinzip ein kontinuierlicher, eine scharfe Grenze kann und wird in bekannter Weise durch Instabilität beziehungsweise Metastabilität gewisser Zustandsgebiete entstehen.

Ist die in Frage kommende Modifikation polymer, so lauten unsere Gleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{1(\nu)}\,(\nu\,\vartheta_{1(\nu)}\,\rho_1^{\nu} - \rho_{1(\nu)}) &= 0 \\ \frac{\partial \rho_{1(\nu)}}{\partial t} - P_{1(\nu)}\,(\nu\,\vartheta_{1(\nu)}\,\rho_1^{\nu} - \rho_{1(\nu)}) &= 0, \end{aligned} \qquad 222)$$

wo ν eine ganze Zahl ist und wieder die Relationen gelten:

$$\begin{aligned} \rho_{1(\nu)} &= \frac{\rho'_{1(\nu)}}{A_1} \\ \bar{\rho}_{1(\nu)} &= \frac{\rho'_{1(\nu)}}{\nu\,A_1}. \end{aligned} \qquad 223)$$

Es ist natürlich ganz unmöglich, bei einem so umfangreichen und vielfach noch ungeklärten Gebiete, wie es das der Aggregatzustände ist, die in unseren Ansätzen steckenden reichen Möglichkeiten im Rahmen dieser Untersuchung herauszuarbeiten; ich hoffe, mich später einmal in einer besonderen Arbeit eingehend mit diesem Spezialgebiet befassen zu können. Hier muß uns die prinzipielle Erkenntnis genügen, daß der Typus unserer Dichtegleichungen auch diese Erscheinungsgruppen mit einbegreift.

Zum Schlusse dieses Artikels soll noch gezeigt werden, daß die Dichtegleichungen auch zur Erklärung der Nebenvalenzen beziehungsweise »Molekülverbindungen« ausreichen.

Haben wir zum Beispiel die Elemente 1, 2, 3, 4, ihre binären Verbindungen 1—2, 3—4 und eine Molekülverbindung von der Form $\nu\,(1-2)-\mu\,(3-4)$, so lauten die betreffenden Gleichungen:

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}\left(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{21}\left(\vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{21}\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_3}{\partial t} + P_{34}\left(\vartheta_{34}\,\rho_3\,\rho_4 - \rho_{34}\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_4}{\partial t} + P_{43}\left(\vartheta_{43}\,\rho_3\,\rho_4 - \rho_{43}\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - P_{12}\left(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}\right) + P_{12,34}\left(\nu\,\vartheta_{12,34}\,\rho_{12}^{\nu}\left(\frac{\rho_{34}+\rho_{43}}{2}\right)^{\mu} - \frac{1}{2}\left(\rho_{12,34}+\rho_{21,34}\right)\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} - P_{21}\left(\vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{21}\right) + P_{21,34}\left(\nu\,\vartheta_{21,34}\,\rho_{21}^{\nu}\left(\frac{\rho_{34}+\rho_{43}}{2}\right)^{\mu} - \frac{1}{2}\left(\rho_{12,34}+\rho_{21,34}\right)\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{34}}{\partial t} - P_{34}\left(\vartheta_{34}\,\rho_3\,\rho_4 - \rho_{34}\right) + P_{34,12}\left(\mu\,\vartheta_{34,12}\,\rho_{34}^{\mu}\left(\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\right)^{\nu} - \frac{1}{2}\left(\rho_{34,12}+\rho_{43,12}\right)\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{43}}{\partial t} - P_{43}\left(\vartheta_{43}\,\rho_3\,\rho_4 - \rho_{43}\right) + P_{43,12}\left(\mu\,\vartheta_{43,12}\,\rho_{43}^{\mu}\left(\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\right)^{\nu} - \frac{1}{2}\left(\rho_{34,12}+\rho_{43,12}\right)\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{12,34}}{\partial t} - P_{12,34}\left(\nu\,\vartheta_{12,34}\left(\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\right)^{\nu}\left(\frac{\rho_{34}+\rho_{43}}{2}\right)^{\mu} - \rho_{12,34}\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{21,34}}{\partial t} - P_{21,34}\left(\nu\,\vartheta_{21,34}\left(\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\right)^{\nu}\left(\frac{\rho_{34}+\rho_{43}}{2}\right)^{\mu} - \rho_{21,34}\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{34,12}}{\partial t} - P_{34,12}\left(\mu\,\vartheta_{34,12}\left(\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\right)^{\nu}\left(\frac{\rho_{34}+\rho_{43}}{2}\right)^{\mu} - \rho_{34,12}\right) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{43,12}}{\partial t} - P_{43,12}\left(\mu\,\vartheta_{43,12}\left(\frac{\rho_{12}+\rho_{21}}{2}\right)^{\nu}\left(\frac{\rho_{34}+\rho_{43}}{2}\right)^{\mu} - \rho_{43,12}\right) = 0
\end{aligned}
\qquad 224)
$$

Dabei sind ν und μ ganze Zahlen, für die P-Funktionen und die ϑ-Funktionen werden die üblichen Relationen gefordert, also auch:

$$
\begin{aligned}
P_{12,34} &= P_{21,34} = P_{34,12} = P_{43,12} \\
\vartheta_{12,34} &= \vartheta_{21,34} = \vartheta_{34,12} = \vartheta_{43,12}\,.
\end{aligned}
\qquad 225)
$$

Ferner sind:

$$
\rho_{12,34} = \frac{\rho'_{12,34}}{A_1}\,,\quad \rho_{21,34} = \frac{\rho'_{21,34}}{A_2}\,,\quad \rho_{34,12} = \frac{\rho'_{34,12}}{A_3}\,,\quad \rho_{43,12} = \frac{\rho'_{43,12}}{A_4} \qquad 226)
$$

und $\rho'_{12,34}$, $\rho'_{21,34}$, $\rho'_{34,12}$, $\rho'_{43,12}$ die Dichten der in die Molekülverbindung eingetretenen Anteile der Elemente. Weiter ist:

$$
\rho_{12,34} = \frac{\rho'_{12,34}+\rho'_{21,34}+\rho'_{34,12}+\rho'_{43,12}}{\nu\,(A_1+A_2)+\mu\,(A_3+A_4)}. \qquad 227)
$$

Aus den Gleichungen folgt:

$$
\rho_{12,34} = \rho_{21,34}\,,\quad \rho_{34,12} = \rho_{43,12} \qquad 228)
$$

und

$$
\mu\,\rho_{12,34} = \nu\,\rho_{34,12}\,. \qquad 229)
$$

Nun ist aber:

$$\frac{\rho'_{12,34}+\rho'_{21,34}}{A_1+A_2} = \frac{A_1\,\rho_{12,34}+A_2\,\rho_{21,34}}{A_1+A_2} = \rho_{12,34}$$
$$\frac{\rho'_{34,12}+\rho'_{43,12}}{A_3+A_4} = \frac{A_3\,\rho_{34,12}+A_4\,\rho_{43,12}}{A_3+A_4} = \rho_{34,12}, \tag{230}$$

also schließlich:

$$\frac{\rho'_{12,34}+\rho'_{21,34}}{\rho'_{34,12}+\rho'_{43,12}} = \frac{\nu\,(A_1+A_2)}{\mu\,(A_3+A_4)}. \tag{231}$$

Die angeschriebenen Gleichungen beherrschen somit tatsächlich die verlangte Molekülverbindung, sie entsprechen außerdem vollständig unserem Grundtypus und erfüllen daher, wie man leicht nachprüft, auch das Prinzip der Erhaltung des Stoffes und das Entropieprinzip.

Man erkennt unschwer, daß unsere Gleichungen überhaupt jede denkbare Verbindung darzustellen vermögen, ob und bis zu welchem Grade eine Verbindung dann tatsächlich zustandekommt, das hängt von den Werten der ϑ- und der P-Funktionen ab.

Zusammenfassend können wir sagen: es wurde nachgewiesen, daß unser Gleichungssystem, soweit wir es in diesem Abschnitte herangezogen haben, die Deduktion der Energie- und der Entropiegleichung gestattet und daß durch dasselbe ein großes Erscheinungsgebiet in unverkennbarer prinzipieller Übereinstimmung mit der Erfahrung dargestellt wird.

Natürlich konnten und können wir in einer wesentlich dem Entropieprinzip gewidmeten Arbeit nur das von diesem Gesichtspunkte aus Wichtigste wirklich ausführen, uns im übrigen auf kurze Hinweise beschränkend.

Wir haben im ersten Abschnitte hervorgehoben, daß die formale Deduktion der Entropiegleichung noch nicht notwendig das Entropieprinzip involviert; da aber in unserem Falle die Entropiefunktion nicht von der Geschwindigkeit abhängt, da sie ferner, weil $\frac{\partial U}{\partial T}$ naturgemäß positiv ist, stets mit zunehmender Temperatur wächst und gemäß der Eindeutigkeit von $U, p, P_\varkappa$ auch eine eindeutige Funktion des Zustandes ist, welche überdies bei den in der Natur sich abspielenden Prozessen wegen der in die Gleichung eintretenden positiven Produkte 173) tatsächlich wachsen muß, so wird auch allen neben der formalen Deduktion geforderten Bedingungen Genüge getan.

In einem letzten Artikel dieses Abschnittes soll noch eine negative Eigenschaft unserer Dichtegleichungen, welche sie zu den ursprünglichen Gleichungen G. Jaumann's in einen gewissen Gegensatz bringt, kurz besprochen werden.

11. Nicht oszillatorischer Charakter der Dichtegleichungen.

Die Jaumann'schen Dichtegleichungen gestatten das Zustandekommen chemischer Oszillationsvorgänge und Jaumann zieht solche Vorgänge zur prinzipiellen Erklärung der Verbindungsspektra heran, ohne aber auf eine wirkliche Durchrechnung des Emissionsproblems einzugehen.

Wird man einerseits auf die Möglichkeit chemischer Oszillationsvorgänge nicht gerne ohne Notwendigkeit verzichten, so verliert man doch andrerseits beim gegenwärtigen Stande der Theorie auch nichts Wesentliches, wenn man zu einem Verzichte auf diese Möglichkeit gezwungen wird. Das letzte große Problem, das im Rahmen der Jaumann'schen Theorie seiner Lösung harrt, das Emissionsproblem, wird ohnehin, einmal ernstlich in Angriff genommen, eine mächtige gestaltende Wirkung auf das ganze Gleichungssystem haben und es werden sich dann auch Mittel und Wege finden müssen, um die neuen Forderungen mit den alten Errungenschaften in Einklang zu bringen. Wir werden uns übrigens im letzten Abschnitte noch etwas näher mit diesem Gebiete zu befassen haben.

Zur Erörterung der uns jetzt gestellten Aufgabe bedienen wir uns wieder der allgemeinen Dichtegleichungen 144) für zwei Elemente und ihre binäre Verbindung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - \vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \chi_1\,\rho_{12} - \chi_2\,\rho_{21} &= 0 \\ \frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} + \vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 + \chi_1\,\rho_{12} + \chi_2\,\rho_{21} &= 0 \\ \frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} + \vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 + \chi_3\,\rho_{12} + \chi_4\,\rho_{21} &= 0 \\ \frac{\partial \rho_2}{\partial t} - \vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 - \chi_3\,\rho_{12} - \chi_4\,\rho_{21} &= 0 \end{aligned} \qquad 232)$$

mit der Bedingung 145):

$$(\chi_1 + \chi_2)\,\vartheta_{21} = (\chi_3 + \chi_4)\,\vartheta_{12}\,. \qquad 233)$$

Die Geschwindigkeit, welche für uns hier nicht in Betracht kommt, setzen wir gleich Null, so daß die körperlichen in die lokalen Fluxionen übergehen.

Soll nun der Gleichgewichtszustand nicht aperiodisch sondern in gedämpften Schwingungen erreicht werden, so muß der Ansatz möglich sein:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \rho_1^* + \rho_1''\,e^{ip\,(1+i\varkappa)\,t} \\ \rho_2 &= \rho_2^* + \rho_2''\,e^{ip\,(1+i\varkappa)\,t} \\ \rho_{12} &= \rho_{12}^* + \rho_{12}''\,e^{ip\,(1+i\varkappa)\,t} \\ \rho_{21} &= \rho_{21}^* + \rho_{21}''\,e^{ip\,(1+i\varkappa)\,t}, \end{aligned} \qquad 234)$$

wo $\rho_1^*, \rho_2^*, \rho_{12}^*, \rho_{21}^*$ die Gleichgewichtswerte und $\rho_1'', \rho_2'', \rho_{12}'', \rho_{21}''$ die Schwingungsamplituden sind, letztere wollen wir als hinreichend klein voraussetzen, um Glieder zweiter Ordnung vernachlässigen zu können. p bedeutet die $2\,\pi$-fache Schwingungszahl, $\varkappa$ bestimmt die Dämpfung.

Setzen wir die Werte 234) in unsere Gleichungen ein, so folgt zunächst:

$$\rho_1'' = -\rho_{12}'' \;;\quad \rho_2'' = -\rho_{21}'' \qquad 235)$$

und mit Rücksicht darauf:

$$\begin{aligned} [ip\,(1+i\varkappa) + (\chi_1 - \vartheta_{12}\,\rho_2^*)]\,\rho_{12}'' + (\chi_2 - \vartheta_{12}\,\rho_1^*)\,\rho_{21}'' &= 0 \\ [ip\,(1+i\varkappa) + (\chi_4 - \vartheta_{21}\,\rho_1^*)]\,\rho_{21}'' + (\chi_3 - \vartheta_{21}\,\rho_2^*)\,\rho_{12}'' &= 0. \end{aligned} \qquad 236)$$

Setzen wir noch:

$$\begin{aligned} \chi_1 - \vartheta_{12}\,\rho_2^* &= B_1 \\ \chi_2 - \vartheta_{12}\,\rho_1^* &= B_2 \\ \chi_3 - \vartheta_{21}\,\rho_2^* &= B_3 \\ \chi_4 - \vartheta_{21}\,\rho_1^* &= B_4\,, \end{aligned} \qquad 237)$$

so folgt aus 236) durch Elimination die Bedingungsgleichung:

$$-p^2\,(1 + 2\,i\varkappa - \varkappa^2) + ip\,(1 + i\varkappa)\,(B_1 + B_4) + B_1\,B_4 - B_2\,B_3 = 0 \qquad 238)$$

oder wenn wir die Gleichung zerschlagen:

$$\begin{aligned} -p^2\,(1 - \varkappa^2) - p\,\varkappa\,(B_1 + B_4) + B_1\,B_4 - B_2\,B_3 &= 0 \\ 2\varkappa\,p &= B_1 + B_4. \end{aligned} \qquad 239)$$

Den Wert von $\varkappa$ aus der zweiten in die erste Gleichung eingesetzt erhalten wir:

$$-p^2 + \frac{(B_1 + B_4)^2}{4} - \frac{(B_1 + B_4)^2}{2} + B_1\,B_4 - B_2\,B_3 = 0 \qquad 240)$$

oder anders geschrieben:

$$p^2 = -\frac{(B_1 - B_4)^2}{4} - B_2\,B_3\,. \qquad 241)$$

Nur wenn für p ein reeller Wert herauskommt, war unser Ansatz zulässig. Ist $B_2 B_3$ positiv, so wird p notwendig imaginär, ist es negativ, so kann p reell sein.

Nun folgt aus 237) und 233):

$$B_1 \vartheta_{21} - B_4 \vartheta_{12} = B_3 \vartheta_{12} - B_2 \vartheta_{21} \tag{242}$$

oder, wenn wir speziell $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ setzen:

$$B_1 - B_4 = B_3 - B_2 \, . \tag{243}$$

In diesem Falle erhalten wir:

$$p^2 = -\frac{(B_2 + B_3)^2}{4}, \tag{244}$$

also p sicher imaginär, welche Werte auch die χ haben mögen.

Gerade zu der Annahme $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ sahen wir uns durch Gründe schwerstwiegender Art genötigt. Mußten wir aber einmal an dieser Relation festhalten, so hätten uns von Null verschiedene Werte der Größen χ_2 und χ_3 keinen Vorteil, wohl aber große Schwierigkeiten bereitet.

Wir haben somit erkannt, daß unsere Dichtegleichungen keinen oszillatorischen Charakter besitzen und daß diese negative Eigenschaft derselben wesentlich durch die Relation $\vartheta_{12} = \vartheta_{21}$ bedingt wird.

Wir haben aber auch im Verlaufe dieses Abschnittes gesehen, daß es zum mindesten sehr schwer sein dürfte, das Entropieprinzip, das Prinzip der Erhaltung des Stoffes und die Forderung nach unbedingtem Positivbleiben der $\rho_\varkappa$ gleichzeitig zu erfüllen, ohne von der in Frage stehenden Relation Gebrauch zu machen.

Die in diesem Artikel durchgeführten Untersuchungen sollten den Gegensatz zwischen unseren und den Jaumann'schen Dichtegleichungen, was den Schwingungscharakter anbetrifft, im einfachsten Falle klar herausarbeiten. Wir wären, wenn auch in etwas verwickelterer Weise, zu prinzipiell demselben Resultate gelangt, falls wir noch die ϑ und die χ als Funktionen der $\rho_\varkappa$ aufgefaßt hätten. Hingegen sei betont, daß durch unsere Überlegungen nichts über das Verhalten der Gleichungen ausgesagt wurde für den Fall, daß noch die Derivationsglieder in dieselben eintreten.

IV. Diffusion und Elektrolyse.

12. Das Gleichungssystem.

Wir gehen jetzt zu einer Erweiterung des im vorigen Abschnitte behandelten Gleichungssystems über, das seinerseits natürlich wieder eine Spezialisierung des kompletten Systems sein muß.

An der Voraussetzung, daß U und ebenso ε_0, μ_0 nur in sehr geringem Maße von ψ abhängen, so daß wir $\frac{\partial U}{\partial \psi}$, $\mathfrak{p}''$, $\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \psi}$, $\frac{\partial \mu_0}{\partial \psi}$ praktisch gleich Null setzen dürfen, soll auch jetzt festgehalten werden; ferner soll $\eta_\varkappa$ gleich Null sein und $\bar{\alpha}_\varkappa$ praktisch gleich Null bleiben. Außerdem setzen wir:

$$r = r' = p = q = a = a' = b = b' = k'_\varkappa = l'_\varkappa = a'_3 = b'_3 = k_{\varkappa 3} = l_{\varkappa 3} = 0 \, .$$

Die Gleichungen lauten dann:

$$\text{I}\,b) \qquad \rho \frac{d' \mathfrak{v}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{\partial \rho}{\partial t} \mathfrak{v} + \nabla \cdot \theta = 0$$

$$\text{II}\,b) \quad [\varepsilon] \cdot \frac{d \mathfrak{e}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d[\varepsilon]}{dt} \cdot \mathfrak{e} + \frac{1}{2} \frac{d \varepsilon_0}{dt} \cdot \mathfrak{e} + \varepsilon_0 \cdot \nabla \zeta_3 + f_0 \gamma_0 \cdot \nabla T + f_1 (\gamma_0 \cdot \nabla T) \times \mathfrak{m} + \gamma \cdot \mathfrak{e} + \mathfrak{a} = c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m}$$

$$[\mu] \cdot \frac{d \mathfrak{m}}{dt} + \frac{1}{2} \frac{d[\mu]}{dt} \cdot \mathfrak{m} + \frac{1}{2} \frac{d \mu_0}{dt} \cdot \mathfrak{m} + \nabla \cdot \zeta + \gamma'_{\cdot} \mathfrak{m} = - c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{e}$$

$$\text{III}\,b)\quad e:\frac{d\bar{\varepsilon}}{dt}+m\nabla,\mathfrak{v}+a_3\,\mathrm{div}\,(\mathfrak{e}\cdot\varepsilon_0)\,\mathrm{I}+\varsigma:\bar{\varepsilon}+s\,\bar{\mu}=h\nabla T\times\mathrm{I}$$

$$e':\frac{d\bar{\mu}}{dt}+m'\nabla,\mathfrak{v}+b_3\,\mathrm{div}\,(\mathfrak{e}\cdot\varepsilon_0)\,\mathrm{I}+\varsigma':\bar{\mu}-s\,\bar{\varepsilon}=h'\nabla T\times\mathrm{I}$$

$$\text{IV}\,b)\quad g_\varkappa:\frac{d\bar{\gamma}_\varkappa}{dt}+n_\varkappa\nabla,\mathfrak{v}+k'_{\varkappa 3}\,\mathrm{div}\,(\mathfrak{e}\cdot\varepsilon_0)\,\mathrm{I}+k_\varkappa\,[\nabla:\mathfrak{m}-\mathfrak{m}:\nabla]+v_\varkappa\,\mathfrak{e}:[\varepsilon]\cdot\mathfrak{e}+v'_\varkappa\,\mathfrak{m}:[\mu]\cdot\mathfrak{m}+$$
$$+y_\varkappa:\bar{\gamma}_\varkappa+z_\varkappa\,\bar{\xi}_\varkappa=\{H_\varkappa\,[\nabla(T\,\mathrm{P}_\varkappa)\mp\nu_\varkappa\,\Lambda\,\mathfrak{e}]\}\times\mathrm{I}$$

$$g'_\varkappa:\frac{d\bar{\xi}_\varkappa}{dt}+n'_\varkappa\nabla,\mathfrak{v}+l'_{\varkappa 3}\,\mathrm{div}\,(\mathfrak{e}\cdot\varepsilon_0)\,\mathrm{I}+l_\varkappa\,[\nabla:\mathfrak{m}-\mathfrak{m}:\nabla]+w_\varkappa\,\mathfrak{e}:[\varepsilon]\cdot\mathfrak{e}+w'_\varkappa\,\mathfrak{m}:[\mu]\cdot\mathfrak{m}$$
$$+y'_\varkappa:\bar{\xi}_\varkappa-z_\varkappa\,\bar{\gamma}_\varkappa=\{H'_\varkappa\,[\nabla(T\,\mathrm{P}_\varkappa)\mp\nu_\varkappa\,\Lambda\,\mathfrak{e}]\}\times\mathrm{I}$$

$$\text{V}\,b)\quad \frac{\partial U}{\partial T}\,\frac{dT}{dt}+\frac{T}{2}\,\frac{\partial}{\partial t}\left[\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right]+\left(p+U-\sum_\varkappa\rho_\varkappa\,\frac{\partial U}{\partial\rho_\varkappa}\right)\mathrm{div}\,\mathfrak{v}$$
$$\sum_\varkappa\frac{\partial U}{\partial\rho_\varkappa}\,[\pm P_{\varkappa\lambda}\,(\vartheta_{\varkappa\lambda}\,\rho_\varkappa\,\rho_\lambda-\rho_{\varkappa\lambda})+\mathrm{div}\,(H_\varkappa\,\bar{\gamma}_{\varkappa r}+H'_\varkappa\,\bar{\xi}_{\varkappa r})]-\bar{\varepsilon}:\varsigma:\bar{\varepsilon}-\bar{\mu}:\varsigma':\bar{\mu}-\sum_\varkappa[\bar{\gamma}_\varkappa:y_\varkappa:\bar{\gamma}_\varkappa+$$
$$+\bar{\xi}_\varkappa:y'_\varkappa:\bar{\xi}_\varkappa]-\mathfrak{e}\cdot\gamma_0\cdot\mathfrak{e}+T\sum_\varkappa\mathrm{P}_\varkappa\,\mathrm{div}\,(H_\varkappa\,\bar{\gamma}_{\varkappa r}+H'_\varkappa\,\bar{\xi}_{\varkappa r})+T\,\mathrm{div}\,\mathfrak{W}=0$$

$$\text{VII}\,b)\quad \frac{\partial\rho_\varkappa}{\partial t}\pm P_{\varkappa\lambda}\,[\vartheta_{\varkappa\lambda}\,\rho_\varkappa\,\rho_\lambda-\rho_{\varkappa\lambda}]+\mathrm{div}\,(H_\varkappa\,\bar{\gamma}_{\varkappa r}+H'_\varkappa\,\bar{\xi}_{\varkappa r})=0.$$

Wie man leicht nachprüft, bilden diese Gleichungen wieder ein in sich energetisch geschlossenes System. Betont sei, daß jeder zusammengehörigen Gruppe von chemischen Verbindungsgleichungen immer nur je ein Gleichungspaar IV) entspricht. Dementsprechend sind auch zum Beispiel $\bar{\gamma}_{\varkappa\lambda}$ und $\bar{\gamma}_{\lambda\varkappa}$, $\bar{\xi}_{\varkappa\lambda}$ und $\bar{\xi}_{\lambda\varkappa}$, $H_{\varkappa\lambda}$ und $H_{\lambda\varkappa}$, $H'_{\varkappa\lambda}$ und $H'_{\lambda\varkappa}$ identische Größen. Die in den Gleichungen IV) auftretende P-Funktion wird in diesem Falle natürlich $\mathrm{P}_{\varkappa\lambda}$ sein. Ganz analoge Festsetzungen gelten, um das schon vorweg zu nehmen, auch für die Gleichungen VIII).

Das soeben angeschriebene Gleichungssystem sieht schon recht kompliziert aus, umfaßt aber auch einen sehr großen Komplex von Naturerscheinungen. Wie in früheren Arbeiten[1] gezeigt wurde, führen unsere Gleichungen für verhältnismäßig langsam verlaufende elektromagnetische Vorgänge auf die Hertz'sche Theorie, vermögen aber bei etwas geänderter Verfügung über gewisse Konstanten auch die Reibungs- und Piezoelektrisierung zu erklären. Die Gleichungen enthalten ferner die elektromagnetische Lichttheorie für isotrope und anisotrope Körper inklusive Dispersionserscheinungen, sie geben eine Theorie der Kathoden- und Kanalstrahlen, die gegenseitige Exzitation von Transversalstrahlen und Longitudinalstrahlen in bestimmten der Erfahrung entsprechenden Fällen u. s. f. Bei etwas geänderter Festsetzung der Konstanten beherrscht unser System auch das Verhalten optisch aktiver Medien, die magnetische Drehung der Polarisationsebene, die elektrische Doppelbrechung und verwandte Erscheinungen. Auf alles das können wir hier ebensowenig neuerlich eingehen, wie auf den in der zweiten der zitierten Arbeiten durchgeführten Anschluß unserer Gleichungen an die Cohn'sche Theorie, wodurch eine vollständige Anpassung an die Erfahrung auch für bewegte Körper erzielt wurde.

Auch die durch die Glieder $m\nabla,\mathfrak{v}$ usw. und die zugehörigen Glieder der Spannungsdyade bewirkten Zähigkeitsspannungen wurden schon früher behandelt, die betreffenden Wärmeproduktionen stecken in den Gliedern $\bar{\varepsilon}:\varsigma:\bar{\varepsilon}$ u. s. f. Hier können wir nur die wichtigsten der durch die Abänderung des Gleichungssystems bedingten neuen Deduktionen ausführen.

---

[1] Wiener Berichte CXXI, Abt. II *a*, 1912, p. 633 und CXXII, Abt. II *a*, 1913, p. 1487.

13. Deduktion des Entropieprinzips.

Auch das angeschriebene, in sich geschlossene System gestattet die Deduktion der Entropiegleichung. Da U auch jetzt nur von T und den $\rho_\varkappa$ abhängt, werden wir, den Überlegungen des Artikels 4 gemäß, wieder nur die Wärmegleichung und die Dichtegleichungen zur Deduktion heranzuziehen haben. Wir bilden also, der früher ausführlich dargelegten Methode entsprechend, zunächst die partielle Energiegleichung:

$$\frac{dU}{dt} + \frac{T}{2}\frac{\partial}{\partial t}\left[\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e} + \mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right] + (p+U)\operatorname{div}\mathfrak{v} - \bar{\varepsilon}:\varsigma:\bar{\varepsilon} - \bar{\mu}:\varsigma':\bar{\mu}$$

$$-\sum_\varkappa\left[\bar{\gamma}_\varkappa : g_\varkappa : \bar{\gamma}_\varkappa + \bar{\xi}_\varkappa : g'_\varkappa : \bar{\xi}_\varkappa\right] - \mathfrak{e}\cdot\gamma_0\cdot\mathfrak{e} + T\sum_\varkappa \mathrm{P}_\varkappa \operatorname{div}\left(H_\varkappa \bar{\gamma}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\xi}_{\varkappa r}\right) + T\operatorname{div}\mathfrak{W} = 0 \qquad 245)$$

Diese Gleichung dividieren wir durch T und subtrahieren dann von ihr, wie in Artikel 9, die mit den zugehörigen P-Funktionen multiplizierten Dichtegleichungen. Dann erhalten wir:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{dT}\frac{dT}{dt} + \sum_\varkappa\left[\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} - \mathrm{P}_\varkappa\right]\frac{d\rho_\varkappa}{dt} + \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e} + \mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right)\right] + \left[\frac{1}{T}(p+U) - \sum_\varkappa \rho_\varkappa \mathrm{P}_\varkappa\right]\cdot \qquad 246)$$

$$\cdot\operatorname{div}\mathfrak{v} + \operatorname{div}\mathfrak{W} - \frac{1}{T}\left[\bar{\varepsilon}:\varsigma:\bar{\varepsilon} + \bar{\mu}:\varsigma':\mu + \sum_\varkappa\left(\bar{\gamma}_\varkappa : g_\varkappa : \bar{\gamma}_\varkappa + \bar{\xi}_\varkappa : g'_\varkappa : \bar{\xi}_\varkappa\right) + \mathfrak{e}\cdot\gamma_0\cdot\mathfrak{e}\right] - \sum_\varkappa \mathrm{P}_\varkappa P_{\varkappa\lambda}\left(\vartheta_{\varkappa\lambda}\rho_\varkappa\rho_\lambda - \rho^{\varkappa\lambda}\right) = 0.$$

Indem wir an den Definitionen und Bedingungen des Artikels 9 festhalten, wird

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt} + \sum_\varkappa\left[\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} - \mathrm{P}_\varkappa\right]\frac{d\rho_\varkappa}{dt} = \frac{dS'}{dt} \qquad 247)$$

auch jetzt wieder die totale Fluxion einer Funktion S' und da weiter

$$p + U - T\sum_\varkappa \rho_\varkappa \mathrm{P}_\varkappa = TS' \qquad 248)$$

gefordert wird, erhalten wir:

$$\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt} + \sum_\varkappa\left[\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} - \mathrm{P}_\varkappa\right]\frac{d\rho_\varkappa}{dt} + \left[\frac{1}{T}(p+U) - \sum_\varkappa \rho_\varkappa \mathrm{P}_\varkappa\right]\operatorname{div}\mathfrak{v} = \frac{\partial S'}{\partial t} \qquad 249)$$

und es folgt dann aus 245):

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[S' + \frac{1}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e} + \mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right)\right] + \operatorname{div}\mathfrak{W} - \frac{\mathfrak{F}^2}{T} = 0 \qquad 250)$$

S' bedeutet also hier **nicht** die **gesamte** Entropie, es folgt vielmehr:

$$S = S' + \frac{1}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e} + \mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right). \qquad 251)$$

Die gesamte Entropie hängt somit noch von $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{m}$, $\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}$, $\frac{\partial \mu_0}{\partial T}$ ab.

Bemerkt sei, daß es durchaus keine Schwierigkeiten machen würde, die Entropiefunktion durch Einfügen entsprechender Glieder in die dielektrischen und stofflichen Gleichungen auch von diesen Variablen abhängen zu lassen. Mangels diesbezüglicher Erfahrungen haben wir hier den einfacheren Fall gewählt und auf die Einführung derartiger Glieder verzichtet.

Da die unter $\mathfrak{F}^2$ zusammengefaßten Glieder nach den Definitionen des Artikels 5 und den eingehenden Überlegungen des Artikels 9, stets positive Werte haben, erhielten wir in 250) tatsächlich die geforderte Entropiegleichung, wobei $\mathfrak{W}$ dem Entropiefluß entspricht.

Man erkennt auch sofort, daß S eine eindeutige Funktion des Zustandes ist und daß S', da $\frac{\partial U}{\partial T}$ positiv ist, mit zunehmender Temperatur zunehmen wird; ob das aber auch für

$$\frac{1}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\,\varepsilon_0}{\partial\,T}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\,\mu_0}{\partial\,T}\cdot\mathfrak{m}\right) \tag{252}$$

der Fall ist, muß erst untersucht werden.

Wir fragen also: ist

$$\frac{\partial}{\partial\,T}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial\,\varepsilon_0}{\partial\,T}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial\,\mu_0}{\partial\,T}\cdot\mathfrak{m}\right)$$

stets positiv? Oder, da die beiden Glieder voneinander unabhängig sind, bleiben die Relationen

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2\,\varepsilon_0}{\partial\,T^2}&\geqq 0\\ \frac{\partial^2\,\mu_0}{\partial\,T^2}&\geqq 0\end{aligned} \tag{253}$$

stets erfüllt?

Soweit mir diesbezügliche Beobachtungen bekannt sind, scheinen die Relationen 253) der Hauptsache nach durch die Erfahrung entschieden bestätigt zu werden.

Bei festen Körpern nimmt die Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur im allgemeinen zu, bei Flüssigkeiten ab, und zwar im ersten Falle beschleunigt, im zweiten Falle verzögert, so daß $\frac{\partial^2\,\varepsilon_0}{\partial\,T^2}$ in beiden Fällen positiv bleibt. Für eine Reihe von Flüssigkeiten gilt zum Beispiel die Formel:

$$\varepsilon_0 = c\,e^{-\frac{T}{190}} \tag{254}$$

wo c eine positive Materialkonstante ist; es folgt:

$$\frac{\partial^2\,\varepsilon_0}{\partial\,T^2}=c\left(\frac{1}{190}\right)^2 e^{-\frac{T}{190}} \tag{255}$$

also positiv. Soweit die mir vorliegenden Beobachtungen reichen, ist auch für Gase $\frac{\partial^2\,\varepsilon_0}{\partial\,T^2}\geqq 0$. Natürlich ist beim Differenzieren die Dichte konstant zu halten. Was μ_0 anbetrifft, so ist es, da unser Gleichungssystem das Verhalten ferromagnetischer Körper nicht beherrscht, nahezu gleich eins und hängt jedenfalls nur äußerst wenig von der Temperatur ab, wenigstens bei diamagnetischen Stoffen. Für paramagnetische Stoffe nimmt nach Curie der Magnetisierungskoeffizient, also auch μ_0 mit steigender Temperatur verzögert ab, so daß sich wieder $\frac{\partial^2\mu_0}{\partial\,T^2}$ positiv ergibt.

Zieht man noch in Betracht, daß es sich streng genommen um die partiellen Differentialquotienten bei exakter Konstanthaltung aller $\rho_\varkappa$ handelt,[1] so besitzen wir im Sinne unserer Dichtegleichungen und der Überlegungen des vorigen Abschnittes ausgiebige Möglichkeiten, um auch scheinbare Ausnahmefälle unter exakter Aufrechterhaltung der Relationen 253) zu erklären.

Schließlich darf auch von diesem Gesichtspunkte aus nicht vergessen werden, daß sich unsere Gleichungen im allgemeinen sehr wesentlich von den einfachen Maxwell'schen, beziehungsweise Hertz'schen Gleichungen unterscheiden, wie das zum Beispiel für rasche elektromagnetische Schwingungen sehr deutlich in Erscheinung tritt.

Alles zusammenfassend, können wir hier die durch die Erfahrung im wesentlichen wohlbegründete Annahme machen, daß die Relationen 253) immer exakt erfüllt sind.

Damit haben wir sichergestellt, daß die Entropiefunktion auch jetzt mit zunehmender Temperatur wächst. Daß die Entropie bei den in der Natur sich abspielenden Prozessen tatsächlich wachsen muß, wird durch die in $\mathfrak{Z}^2$ zusammengefaßten Glieder gewährleistet.

[1] Dieser Umstand fällt auch bei numerischen Abschätzungen der betreffenden Glieder sehr in's Gewicht, da die Temperaturabhängigkeit, selbst bei konstantem Volumen, ganz oder teilweise eine implizite, durch Änderungen der einzelnen $\rho_\varkappa$ (allotrope Modifikationen usw.) bedingte sein kann.

Bemerkt sei noch, daß die spezifische Wärme jetzt nicht mehr durch $\frac{\partial U}{\partial T}$, sondern durch

$$\frac{\partial U}{\partial T} + \frac{T}{2}\left[\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial^2 \varepsilon_0}{\partial T^2}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial^2 \mu_0}{\partial T^2}\cdot\mathfrak{m}\right]$$

gegeben ist; solange dieser Ausdruck positiv ist, wird auch S mit zunehmender Temperatur wachsen, gleichgültig ob

$$\left[\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial^2 \varepsilon_0}{\partial T^2}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial^2 \mu_0}{\partial T^2}\cdot\mathfrak{m}\right]$$

für sich allein positiv ist oder nicht. Nun überlegt man leicht, daß in praktisch realisierbaren Fällen das zweite Glied dem ersten gegenüber klein bleibt (Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit). Unsere oben durchgeführten Untersuchungen haben demgemäß eigentlich nur theoretische Bedeutung.

Wir haben somit das Entropieprinzip aus dem in diesem Abschnitte gegebenen Gleichungssysteme wieder reinlich deduziert. Ich darf vielleicht erwähnen, daß, so verhältnismäßig einfach und glatt die Sache jetzt aussieht, mir doch gerade in diesem Falle die gleichzeitige Anpassung der Gleichungen an das Energieprinzip, das Entropieprinzip und alle übrigen Anforderungen der Erfahrung, zunächst große Schwierigkeiten machte. Gerade die zahlreichen, in verschiedenster Richtung geführten, fehlgeschlagenen Versuche berechtigen aber auch zu der Überzeugung, daß den nunmehr gefundenen, Elektrolyse und Diffusion beherrschenden Gliedern ein hoher Grad von Sicherheit zukommt.

Wir wenden uns jetzt den aus diesen Gliedern sich ergebenden Folgerungen zu.

14. Durchrechnung der Aufgabe.

Im Folgenden beschränken wir uns auf relativ langsam verlaufende Vorgänge, auf ruhende, isotrope Medien und setzen γ_0 die metallische Leitfähigkeit praktisch gleich Null. Ferner halten wir uns bezüglich der Größenordnungen der Materialkonstanten an die, in den früher zitierten Arbeiten getroffenen Verfügungen.

Dementsprechend dürfen wir für langsam verlaufende Vorgänge die Fluxionsglieder in den Gleichungen II b), III b), IV b) vernachlässigen und ebenso die mit den äußerst kleinen Faktoren $v_\varkappa, v'_\varkappa, w_\varkappa, w'_\varkappa$ behafteten Glieder, welche nur dann eine Rolle spielen, wenn sie sich mit den sehr großen, hier aber durch $\mathfrak{v}=0$ ausgeschalteten Materialkonstanten n, n' zu Produkten vereinigen.

Mit Berücksichtigung dieser Voraussetzungen erhält man aus III b):

$$\begin{aligned}\bar{\varepsilon} &= \frac{1}{D}\{\varsigma'[h\nabla T\times I-a_3\operatorname{div}(\varepsilon_0\mathfrak{e})I]-s[h'\nabla T\times I-b_3\operatorname{div}(\varepsilon_0\mathfrak{e})I]\}\\ \bar{\mu} &= \frac{1}{D}\{\varsigma[h'\nabla T\times I-b_3\operatorname{div}(\varepsilon_0\mathfrak{e})I]+s[h\nabla T\times I-a_3\operatorname{div}(\varepsilon_0\mathfrak{e})I]\}\end{aligned} \qquad 256)$$

aus IV b):

$$\begin{aligned}\bar{\gamma}_\varkappa = \frac{1}{\Delta_\varkappa}\{&y'_\varkappa[H_\varkappa(\nabla(TP_\varkappa)\mp\nu_\varkappa\Lambda\mathfrak{e})\times I-k'_{\varkappa 3}\operatorname{div}(\varepsilon_0\mathfrak{e})I-k_\varkappa(\nabla;\mathfrak{m}-\mathfrak{m};\nabla)]\\ &-z_\varkappa[H'_\varkappa(\nabla(TP_\varkappa)\mp\nu_\varkappa\Lambda\mathfrak{e})\times I-l'_{\varkappa 3}\operatorname{div}(\varepsilon_0\mathfrak{e})I-l_\varkappa(\nabla;\mathfrak{m}-\mathfrak{m};\nabla)]\}\\ \bar{\xi}_\varkappa = \frac{1}{\Delta_\varkappa}\{&y_\varkappa[H'_\varkappa(\nabla(TP_\varkappa)\mp\nu_\varkappa\Lambda\mathfrak{e})\times I-l'_{\varkappa 3}\operatorname{div}(\varepsilon_0\mathfrak{e})I-l_\varkappa(\nabla;\mathfrak{m}-\mathfrak{m};\nabla)]+\\ &+z_\varkappa[H_\varkappa(\nabla(TP_\varkappa)\mp\nu_\varkappa\Lambda\mathfrak{e})\times I-k'_{\varkappa 3}\operatorname{div}(\varepsilon_0\mathfrak{e})I-k_\varkappa(\nabla;\mathfrak{m}-\mathfrak{m};\nabla)]\}\end{aligned} \qquad 257)$$

wobei:

$$\begin{aligned}D &= \frac{1}{s^2+\varsigma\varsigma'}\\ \Delta_\varkappa &= \frac{1}{z_\varkappa^2+y_\varkappa y'_\varkappa}.\end{aligned} \qquad 258)$$

Da die Materialkonstanten a_3, b_3, $k'_{\varkappa 3}$, $l'_{\varkappa 3}$, $k_\varkappa$, $l_\varkappa$ zwar groß gegen e, e' und $g_\varkappa$, $g'_\varkappa$, aber klein gegen s und $z_\varkappa$, ebenso auch ς, ς', $y_\varkappa$, $y'_\varkappa$ klein gegen s und $z_\varkappa$ sind, ergeben also, bei konsequenter Vernachlässigung bestimmt sehr kleiner Glieder, 256) und 257):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{D}\{\varsigma' h \nabla T \times I - s h' \nabla T \times I\}$$

$$\bar{\mu} = \frac{1}{D}\{\varsigma h' \nabla T \times I + s h \nabla T \times I\} \tag{259}$$

$$\bar{\gamma}_\varkappa = \frac{1}{\Delta_\varkappa}\{y'_\varkappa H_\varkappa [\nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda \mathfrak{e}] \times I - z_\varkappa H'_\varkappa [\nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda \mathfrak{e}] \times I\}$$

$$\bar{\xi}_\varkappa = \frac{1}{\Delta_\varkappa}\{y_\varkappa H'_\varkappa [\nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda \mathfrak{e}] \times I + z_\varkappa H_\varkappa [\nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda \mathfrak{e}] \times I\} \tag{260}$$

Aus 259) erkennt man sofort, daß

$$\bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}_c = 0; \qquad \bar{\mu} + \bar{\mu}_c = 0 \tag{261}$$

ist, die neuen Glieder also keinen Einfluß auf $[\varepsilon]$ und $[\mu]$ haben.

Aus 259) und 260) folgt weiter:

$$h \bar{\varepsilon} + h' \bar{\mu} = \frac{1}{D}(\varsigma' h^2 + \varsigma h'^2) \nabla T \times I$$

$$H_\varkappa \bar{\gamma}_\varkappa + H'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa = \frac{1}{\Delta_\varkappa}(y'_\varkappa H_\varkappa^2 + y_\varkappa H'^2_\varkappa)[\nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda \mathfrak{e}] \times I \tag{262}$$

und

$$h \bar{\varepsilon}_r + h' \bar{\mu}_r = \frac{-2}{D}(\varsigma' h^2 + \varsigma h'^2) \nabla T$$

$$H_\varkappa \bar{\gamma}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\xi}_{\varkappa r} = \frac{-2}{\Delta_\varkappa}(y'_\varkappa H_\varkappa^2 + y_\varkappa H'^2_\varkappa)[\nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda \mathfrak{e}]\,. \tag{263}$$

Gehen wir nun zu den Gleichungen *II b*) über, so haben wir, da die Fluxionsglieder auch in diesen voraussetzungsgemäß zu vernachlässigen sind:

$$\varepsilon_0 \nabla \zeta_3 + \mathfrak{a} = c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m}$$

$$\nabla \cdot \zeta = -c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{e} \tag{264}$$

und da aus 259) und 260) folgt:

$$\zeta_3 = a_3 \bar{\varepsilon}_s + b_3 \bar{\mu}_s + \sum_\varkappa [k'_{\varkappa 3} \bar{\gamma}_{\varkappa s} + l'_{\varkappa s} \bar{\xi}_{\varkappa 3}] = 0$$

$$\zeta = \sum_\varkappa [k_\varkappa (\bar{\gamma}_\varkappa - \bar{\gamma}_{\varkappa c}) + l_\varkappa (\bar{\xi}_\varkappa - \bar{\xi}_{\varkappa c})] = \sum_\varkappa \frac{2 k_\varkappa (y'_\varkappa H_\varkappa - z_\varkappa H'_\varkappa) + 2 l_\varkappa (y_\varkappa H'_\varkappa + z_\varkappa H_\varkappa)}{\Delta_\varkappa} \cdot$$

$$\cdot [\nabla (\mathrm{P}_\varkappa T) \mp \nu_\varkappa \Lambda \mathfrak{e}] \times I \tag{265}$$

$$\mathfrak{a} = \sum_\varkappa \pm \nu_\varkappa \Lambda (H_\varkappa \bar{\gamma}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \bar{\xi}_{\varkappa r}) = \sum_\varkappa \pm \nu_\varkappa \Lambda \left[\frac{-2}{\Delta_\varkappa}(y'_\varkappa H_\varkappa^2 + y_\varkappa H'^2_\varkappa)\,(\nabla (\mathrm{P}_\varkappa T) \mp \nu_\varkappa \Lambda \mathfrak{e})\right]$$

schließlich:

$$\mp \Lambda \sum_\varkappa \frac{2 \nu_\varkappa}{\Delta_\varkappa}(y'_\varkappa H_\varkappa^2 + y_\varkappa H'^2_\varkappa) \nabla (\mathrm{P}_\varkappa T) + \Lambda^2 \sum_\varkappa \frac{2 \nu_\varkappa^2}{\Delta_\varkappa}(y'_\varkappa H_\varkappa^2 + y_\varkappa H'^2_\varkappa)\mathfrak{e} = c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m}$$

$$\sum_\varkappa \nabla \left[\frac{2 k_\varkappa (y'_\varkappa H_\varkappa - z_\varkappa H'_\varkappa) + 2 l_\varkappa (y_\varkappa H'_\varkappa + z_\varkappa H_\varkappa)}{\Delta_\varkappa}\right] \times \nabla (\mathrm{P}_\varkappa T) =$$

$$= -c_0 \operatorname{rot}\left[\mathfrak{e}\left(1 \mp \frac{\Lambda}{c_0} \sum_\varkappa \nu_\varkappa \frac{2 k_\varkappa (y'_\varkappa H_\varkappa - z_\varkappa H'_\varkappa) + 2 l_\varkappa (y_\varkappa H'_\varkappa + z_\varkappa H_\varkappa)}{\Delta_\varkappa}\right)\right]. \tag{266}$$

Unseren Voraussetzungen entsprechend haben wir hier die ebenfalls neuen Glieder

$$-\frac{1}{2}\sum_{\varkappa}\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \rho_\varkappa}\frac{\partial \rho_\varkappa}{\partial t}\,\mathfrak{e} \text{ und } -\frac{1}{2}\sum_{\varkappa}\frac{\partial \mu_0}{\partial \rho_\varkappa}\frac{\partial \rho_\varkappa}{\partial t}\,\mathfrak{m}$$

der Gleichungen II *b)* vernachlässigt, dies ist für langsam verlaufende Diffusionsvorgänge, insbesondere in der elektrischen Gleichung bei Vorhandensein von metallischer oder elektrolytischer Leitung zweifellos berechtigt. Im allgemeinen bieten diese Glieder aber ein entschiedenes Interesse, bedeutet doch

$$-\frac{1}{2}\sum_{\varkappa}\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \rho_\varkappa}\frac{\partial \rho_\varkappa}{\partial t} \text{ beziehungsweise } -\frac{1}{2}\sum_{\varkappa}\frac{\partial \mu_0}{\partial \rho_\varkappa}\frac{\partial \rho_\varkappa}{\partial t}$$

eine temporäre elektrische beziehungsweise magnetische Leitfähigkeit, welche sowohl positiv als negativ sein, also sowohl eine Entladung als eine Aufladung bewirken kann. Die Sache wird noch wesentlich interessanter, wenn man stürmisch verlaufende chemische Reaktionen in Betracht zieht, bei welchen die $\frac{\partial \rho_\varkappa}{\partial t}$ nicht mehr kleine Größen sind. Allerdings können die fraglichen Glieder, wie aus unseren Dichtegleichungen hervorgeht, bei chemischen Reaktionen auch exakt gleich Null bleiben. Es ist dies zum Beispiel für zwei Elemente und ihre binäre Verbindung der Fall, wenn:

$$\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \rho_1}+\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \rho_2}=\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \rho_{12}}+\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \rho_{21}}=\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \bar{\rho}_{12}} \tag{267)}$$

und

$$\frac{\partial \mu_0}{\partial \rho_1}+\frac{\partial \mu_0}{\partial \rho_2}=\frac{\partial \mu_0}{\partial \rho_{12}}+\frac{\partial \mu_0}{\partial \rho_{21}}=\frac{\partial \mu_0}{\partial \bar{\rho}_{12}} \tag{268)}$$

ist. Gilt der Ansatz:

$$\mu_0 = 1+\beta_1\,(T,[\rho_1+\rho_{12}])+\beta_2\,(T,[\rho_2+\rho_{21}]), \tag{269)}$$

wo $\beta_1\,(T,[\rho_1+\rho_{12}])$ eine beliebige Funktion von $[\rho_1+\rho_{12}]$ und T, $\beta_2\,(T,[\rho_2+\rho_{21}])$ eine beliebige Funktion von $[\rho_2+\rho_{21}]$ und T bedeutet, so ist Relation 268) identisch erfüllt. Ein solcher Ansatz, wenn wir ihm in dieser Form auch keineswegs allgemeine Gültigkeit zuschreiben wollen, wäre, wie man leicht überlegt, sehr gut mit den Resultaten in Einklang zu bringen, zu welchen G. Jäger[1] und St. Meyer[2] in ihren einschlägigen Arbeiten gelangen: Ob sich der Molekularmagnetismus einer Verbindung aus den Atommagnetismen additiv zusammensetzt, hängt wesentlich davon ab, ob sich das Molekularvolumen aus den Atomvolumina additiv zusammensetzt; mit dem einem ist auch das andere wenigstens annähernd erfüllt. Dagegen hat Volumenkontraktion eine Steigerung des paramagnetischen, Volumendilatation eine Steigerung des diamagnetischen Charakters zur Folge.

Ein tieferes Eingehen auf die hier kurz besprochenen, durch das Energieprinzip geforderten Glieder, würde eine eigene, vermutlich recht umfangreiche Untersuchung und vor allem auch experimentelle Arbeit erfordern; es wäre sehr erfreulich, wenn die gelieferte Skizzierung eine Anregung zu Spezialuntersuchungen auf diesem Gebiete geben würde.

15. Diffusion, Elektrolyse, elektrolytische Diffusion, elektromotorische Wirkung der Konzentrationsgefälle, der Temperaturgefälle und der Kreuzgefälle.

Unsere Dichtegleichungen zum Beispiel für zwei Elemente und ihre binäre Verbindung lauten jetzt:

[1] Wied. Ann. 63, p. 83.

[2] Wied. Ann. 69, p. 236; Drude Ann. 1, p. 664 u. 668.

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) + \operatorname{div}\,(H_1\,\bar{\gamma}_{1r} + H'_1\,\bar{\bar{\xi}}_{1r}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{12}) + \operatorname{div}\,(H_{12}\,\bar{\gamma}_{12r} + H'_{12}\,\bar{\bar{\xi}}_{12r}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} - P_{21}\,(\vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{21}) + \operatorname{div}\,(H_{12}\,\bar{\gamma}_{12r} + H'_{12}\,\bar{\bar{\xi}}_{12r}) = 0 \\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{21}\,(\vartheta_{21}\,\rho_1\,\rho_2 - \rho_{21}) + \operatorname{div}\,(H_2\,\bar{\gamma}_{2r} + H'_2\,\bar{\bar{\xi}}_{2r}) = 0.
\end{aligned} \tag{270}$$

Wie man sofort erkennt, ist die Fundamentalrelation $\rho_{12} = \rho_{21}$ auch hier wieder dauernd erfüllt. Das Prinzip der Erhaltung des Stoffes spricht sich nun in den Gleichungen

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial (\rho_1 + \rho_{12})}{\partial t} + \operatorname{div}\,(H_1\,\bar{\gamma}_{1r} + H'_1\,\bar{\bar{\xi}}_{1r} + H_{12}\,\bar{\gamma}_{12r} + H'_{12}\,\bar{\bar{\xi}}_{12r}) = 0 \\
&\frac{\partial (\rho_2 + \rho_{21})}{\partial t} + \operatorname{div}\,(H_2\,\bar{\gamma}_{2r} + H'_2\,\bar{\bar{\xi}}_{2r} + H_{12}\,\bar{\gamma}_{12r} + H'_{12}\,\bar{\bar{\xi}}_{12r}) = 0
\end{aligned} \tag{271}$$

aus, welche vom Typus der Energiegleichung sind und besagen, daß jeder der beiden Stoffe erhalten bleibt innerhalb eines Raumes, für dessen Oberfläche die Oberflächenintegrale:

$$\begin{aligned}
&\int_O \mathrm{do.}\,[H_1\,\bar{\gamma}_{1r} + H'_1\,\bar{\bar{\xi}}_{1r} + H_{12}\,\bar{\gamma}_{12r} + H'_{12}\,\bar{\bar{\xi}}_{12r}] = 0 \\
&\int_O \mathrm{do.}\,[H_2\,\bar{\gamma}_{2r} + H'_2\,\bar{\bar{\xi}}_{2r} + H_{12}\,\bar{\gamma}_{12r} + H'_{12}\,\bar{\bar{\xi}}_{12r}] = 0
\end{aligned} \tag{272}$$

sind. Ganz analoge Schlüsse können wir natürlich auch bei beliebig komplizierten Dichtegleichungsgruppen ziehen; es erübrigt sich wohl, darauf hier im einzelnen einzugehen. Das Positivbleiben der einzelnen $\rho_\varkappa$ kann naturgemäß durch geeignete Verfügung über die in Betracht kommenden Materialfunktionen auch jetzt wieder gesichert werden.[1]

Wir setzen nun:

$$-\frac{2}{\Delta_\varkappa}\,(y'_\varkappa\,H_\varkappa^2 + y_\varkappa\,H'^2_\varkappa) = u_\varkappa\,\rho_\varkappa \tag{273}$$

wobei $u_\varkappa$ im allgemeinen noch eine Funktion von $\rho_\varkappa$ und insbesondere von T sein, eventuell auch noch von anderen Variablen abhängen kann. Aus 263) folgt dann:

$$H_\varkappa\,\bar{\gamma}_{\varkappa r} + H'_\varkappa\,\bar{\bar{\xi}}_{\varkappa r} = -\,u_\varkappa\,\rho_\varkappa\,[\nabla\,(T\,\mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa\,\Lambda\,\mathfrak{e}]. \tag{274}$$

beschränken wir uns auf ruhende Medien und setzen wir speziell $\nu_\varkappa = 0$, so erhalten wir aus 270) und 274):

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \bar{\rho}_{12}) = \operatorname{div}\,[u_1\,\rho_1\,\nabla\,(T\,\mathrm{P}_1)] \\
&\frac{\partial \bar{\rho}_{12}}{\partial t} - P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \bar{\rho}_{12}) = \operatorname{div}\,[u_{12}\,\rho_{12}\,\nabla\,(T\,\bar{\mathrm{P}}_{12})] \\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{12}\,(\vartheta_{12}\,\rho_1\,\rho_2 - \bar{\rho}_{12}) = \operatorname{div}\,[u_2\,\rho_2\,\nabla\,(T\,\mathrm{P}_2)]
\end{aligned} \tag{275}$$

Da $\mathrm{P}_\varkappa$ eine Funktion von T und den $\rho_\varkappa$ ist, haben wir für räumlich konstantes T und, falls $\mathrm{P}_\varkappa$ merklich nur von dem zugehörigen $\rho_\varkappa$ abhängt, bei chemischem Gleichgewicht:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \operatorname{div}\left[u_1\,\rho_1\,T\,\frac{\partial \mathrm{P}_1}{\partial \rho_1}\,\nabla\,\rho_1\right] \\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} = \operatorname{div}\left[u_{12}\,\bar{\rho}_{12}\,T\,\frac{\partial \bar{\mathrm{P}}_{12}}{\partial \bar{\rho}_{12}}\,\nabla\,\bar{\rho}_{12}\right] \\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = \operatorname{div}\left[u_2\,\rho_2\,T\,\frac{\partial \mathrm{P}_2}{\partial \rho_2}\,\nabla\,\rho_2\right]
\end{aligned} \tag{276}$$

Gleichungen, die genau dem bekannten Typus der Diffusionsgleichung entsprechen.

---

[1] Beispielsweise, wenn $\bar{\gamma}_{\varkappa r}$, $\bar{\bar{\xi}}_{\varkappa r}$ endlich bleiben: $H_\varkappa$ und $H'_\varkappa$ proportional mit $\rho^2_\varkappa$; selbstredend führen auch andere Annahmen zum Ziel und wird das in jedem Einzelfalle der Erfahrung anzupassen sein.

Für ideale Gase zum Beispiel ist nach 179)

$$\frac{\partial \mathrm{P}_\varkappa}{\partial \rho_\varkappa} = \frac{R}{\rho_\varkappa} \tag{277}$$

und folglich:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \operatorname{div}\,[u_1\, T\, \nabla \rho_1] \tag{278}$$

usw.

Da wir $u_\varkappa$ noch zur Verfügung haben, können wir den Wert des Diffusionskoeffizienten der Erfahrung mit Leichtigkeit anpassen. Weil der Diffusionskoeffizient von den übrigen gleichzeitig anwesenden Gasen abhängt, muß auch $u_\varkappa$ von den fremden $\rho_\varkappa$ abhängen. Würde man bei gegenseitiger Diffusion von 1 und 2 $u_1 = u_2$ proportional mit $\dfrac{1}{\rho_1 + \rho_2}$ setzen, so wäre der Diffusionskoeffizient proportional mit $\dfrac{T}{\rho_1 + \rho_2}$, also mit $\dfrac{T^2}{p}$; die übliche Annahme. Eine sehr empfindliche Schwäche dieser speziellen Annahme ist, daß der Diffusionskoeffizient gegen Unendlich gehen müßte, wenn $\rho_1 + \rho_2$ gegen Null konvergiert.

Ein weiteres Eingehen auf Einzelheiten läge nicht im Rahmen dieser Arbeit.

Ist die Temperatur nicht räumlich konstant, so erhalten wir in vollständiger prinzipieller Übereinstimmung mit der Erfahrung Thermodiffusion (Ludwig-Soret'sches Phänomen).

Die durch die Diffusion bewirkten Wärmeproduktionen stecken in den von $\bar{\gamma}_{\varkappa r}$ und $\bar{\xi}_{\varkappa r}$ abhängenden Gliedern der Wärmegleichung. Wegen der in der Entropiegleichung auftretenden stets positiven Glieder $y_\varkappa\, \bar{\gamma}_\varkappa : \bar{\gamma}_\varkappa$ und $y'_\varkappa\, \bar{\xi}_\varkappa : \bar{\xi}_\varkappa$, wird die Entropie bei Diffusionsvorgängen immer wachsen.

Da $y_\varkappa, y'_\varkappa$ voraussetzungsgemäß klein gegen $z_\varkappa$ sind, berechnet man aus 260) leicht:

$$y_\varkappa\, \bar{\gamma}_\varkappa : \bar{\gamma}_\varkappa + y'_\varkappa\, \bar{\xi}_\varkappa : \bar{\xi}_\varkappa = \frac{2}{\Delta_\varkappa}\,(y'_\varkappa H_\varkappa^2 + y_\varkappa H_\varkappa'^2)\,[\nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda\, \mathfrak{e}]^2 \tag{279}$$

Wir gehen nun über zur Betrachtung des Verhaltens von Elektrolyten. Diese sind dadurch ausgezeichnet, daß sie elektrisch leitende Modifikationen enthalten. Solche elektrisch leitende Modifikationen der Stoffe sind in unserer Theorie durch von Null verschiedene Werte der $\nu_\varkappa$ charakterisiert. Nehmen wir zwei Elemente, ihre leitenden Modifikationen und ihre binäre Verbindung, so lauten die betreffenden Dichtegleichungen:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + P_{12}\,(\vartheta_{12}\, \rho_1\, \rho_2 - \rho_{12}) = \operatorname{div}\,[u_1\, \rho_1 \nabla (T \mathrm{P}_1)] \\
&\frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} + \hat{P}_{12}\,(\hat{\vartheta}_{12}\, \hat{\rho}_1\, \hat{\rho}_2 - \rho_{12}) + \operatorname{div}\,[\nu_1 \Lambda\, \hat{\rho}_1\, \hat{u}_1\, \mathfrak{e}] = \operatorname{div}\,[\hat{u}_1\, \hat{\rho}_1 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_1)] \\
&\frac{\partial \rho_{12}}{\partial t} - P_{12}\,(\vartheta_{12}\, \rho_1\, \rho_2 - \rho_{12}) - \hat{P}_{12}\,(\hat{\vartheta}_{12}\, \hat{\rho}_1\, \hat{\rho}_2 - \rho_{12}) = \operatorname{div}\,[u_{12}\, \bar{\rho}_{12} \nabla (T \bar{\mathrm{P}}_{12})] \\
&\frac{\partial \rho_{21}}{\partial t} - P_{21}\,(\vartheta_{21}\, \rho_1\, \rho_2 - \rho_{21}) - P_{21}\,(\hat{\vartheta}_{21}\, \hat{\rho}_1\, \hat{\rho}_2 - \rho_{21}) = \operatorname{div}\,[u_{12}\, \bar{\rho}_{12} \nabla (T \bar{\mathrm{P}}_{12})] \\
&\frac{\partial \hat{\rho}_2}{\partial t} + \hat{P}_{21}\,(\hat{\vartheta}_{21}\, \hat{\rho}_1\, \hat{\rho}_2 - \rho_{21}) - \operatorname{div}\,[\nu_2 \Lambda\, \hat{\rho}_2\, \hat{u}_2\, \mathfrak{e}] = \operatorname{div}\,[\hat{u}_2\, \hat{\rho}_2 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_2)] \\
&\frac{\partial \rho_2}{\partial t} + P_{21}\,(\vartheta_{21}\, \rho_1\, \rho_2 - \rho_{21}) = \operatorname{div}\,[u_2\, \rho_2 \nabla (T \mathrm{P}_2)].
\end{aligned} \tag{280}$$

$\hat{\rho}'_1 = A_1\, \hat{\rho}_1$, $\hat{\rho}'_2 = A_2\, \hat{\rho}_2$ sind die Dichten der leitenden Modifikationen; sind die beiden Elemente einwertig, so ist $\nu_1 = \nu_2 = 1$.

Wir können uns die betrachteten Stoffe etwa in verdünnter Lösung befindlich denken; die Gleichungen des Lösungsmittels interessieren uns hier nicht, wesentlich sind jetzt nur die beiden Gleichungen der leitenden Modifikationen.

Fassen wir zunächst nur die neu hinzugekommenen Glieder mit den Fluxionsgliedern zusammen:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} + \operatorname{div} [\hat{\rho}_1 (\nu_1 \Lambda \hat{n}_1 \mathfrak{e})] \\ &\frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} + \operatorname{div} [\hat{\rho}_2 (-\nu_2 \Lambda \hat{n}_2 \mathfrak{e})] \end{aligned} \tag{281}$$

und vergleichen wir diese Ausdrücke mit den gewöhnlichen körperlichen Fluxionen:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \hat{\rho}_1}{\delta t} &= \frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} + \operatorname{div} (\hat{\rho}_1 \mathfrak{v}) \\ \frac{\delta \hat{\rho}_2}{\delta t} &= \frac{\partial \hat{\rho}_2}{\partial t} + \operatorname{div} (\hat{\rho}_2 \mathfrak{v}), \end{aligned} \tag{282}$$

so erkennen wir sofort, daß $\nu_1 \Lambda \hat{n}_1 \mathfrak{e}$ beziehungsweise $-\nu_2 \Lambda \hat{n}_2 \mathfrak{e}$ in den Gleichungen dieselbe Rolle spielen, also auch dieselbe Wirkung haben, wie die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$. Daraus erklärt sich ohneweiteres, genau wie bei G. Jaumann, die Hittorf'sche Überführung der »Jonen«.

Bilden wir nun die Differenz der kompletten Gleichungen für die leitenden Modifikationen, so erhalten wir:

$$\frac{\partial (\hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_2)}{\partial t} + \operatorname{div} [(\hat{\rho}_1 \hat{n}_1 + \hat{\rho}_2 \hat{n}_2) \Lambda \mathfrak{e} - \hat{n}_1 \hat{\rho}_1 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_1) + \hat{n}_2 \hat{\rho}_2 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_2)] = 0 \tag{283}$$

Die elektrische Gleichung lautet in unserem Falle nach 266) und 273):

$$\Lambda [(\hat{\rho}_1 \hat{n}_1 + \hat{\rho}_2 \hat{n}_2) \Lambda \mathfrak{e} - \hat{n}_1 \hat{\rho}_1 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_1) + \hat{n}_2 \hat{\rho}_2 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_2)] = c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m}. \tag{284}$$

Nun sind Λ und c_0 universelle Konstante, daher ist:

$$\operatorname{div} [(\hat{\rho}_1 \hat{n}_1 + \hat{\rho}_2 \hat{n}_2) \Lambda \mathfrak{e} - \hat{n}_1 \hat{\rho}_1 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_1) + \hat{n}_2 \hat{\rho}_2 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_2)] = \frac{c_0}{\Lambda} \operatorname{div} (\operatorname{rot} \mathfrak{m}) = 0. \tag{285}$$

Für beliebige Zahlenwerte von $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ wäre lediglich Λ durch $\nu\Lambda$ zu ersetzen.

Wir erhalten also nach 283):

$$\frac{\partial (\hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_2)}{\partial t} = 0. \tag{286}$$

Das heißt, ist einmal $\hat{\rho}_1 = \hat{\rho}_2$, so bleibt diese Relation auch erhalten, natürlich solange die in diesem Artikel gemachten Voraussetzungen zutreffen. Innerhalb dieses Gültigkeitsbereiches können und wollen wir dauernd $\hat{\rho}_1 = \hat{\rho}_2$ annehmen. Die Annahme ist vollständig natürlich, wenn man sich die leitenden Modifikationen durch Dissoziation aus der Verbindung $\hat{\rho}_{12}$ entstanden denkt.

Aus Gleichung 284) bekommen wir weiter:

$$\Lambda \mathfrak{e} = \frac{\hat{n}_1 \hat{\rho}_1 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_1) - \hat{n}_2 \hat{\rho}_2 \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_2)}{\hat{\rho}_1 \hat{n}_1 + \hat{\rho}_2 \hat{n}_2} + \frac{c_0}{\Lambda} \operatorname{rot} \mathfrak{m}. \tag{287}$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung für $\hat{\rho}_1$ ein, so erhalten wir bei chemischem Gleichgewicht:

$$\frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} = \operatorname{div} \left[\frac{\hat{n}_1 \hat{n}_2 \hat{\rho}_1 \hat{\rho}_2 (\nabla (T \hat{\mathrm{P}}_1) + \nabla (T \hat{\mathrm{P}}_2))}{\hat{n}_1 \hat{\rho}_1 + \hat{n}_2 \hat{\rho}_2} \right] \tag{288}$$

Diese Gleichung beherrscht die elektrolytische Diffusion.

Haben wir speziell eine sehr verdünnte Lösung, in welcher sich die gelösten Stoffe bekanntlich wie ideale Gase verhalten, so ist:

$$\frac{\partial \hat{\mathrm{P}}_1}{\partial \hat{\rho}_1} = \frac{R}{\hat{\rho}_1}$$

$$\frac{\partial \hat{\mathrm{P}}_2}{\partial \hat{\rho}_2} = \frac{R}{\hat{\rho}_2} \qquad 289)$$

also für konstantes T:

$$\frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} = \operatorname{div}\left[\frac{2\,\hat{u}_1\,\hat{u}_2}{\hat{u}_1+\hat{u}_2}\,R\,T\,\nabla\hat{\rho}_1\right]. \qquad 290)$$

Das ist aber exakt das bekannte, mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung stehende Resultat, da ja die $\hat{u}_1$, $\hat{u}_2$ im Sinne der Relationen 281) und 282) den elektrolytischen Beweglichkeiten entsprechen.

Gehen wir nun zur Diskussion der Gleichung 284) über: Für $\nabla(T\hat{\mathrm{P}}_1) = \nabla(T\hat{\mathrm{P}}_2) = 0$ erhalten wir:

$$\Lambda^2(\hat{\rho}_1\,\hat{u}_1+\hat{\rho}_2\,\hat{u}_2)\,\mathfrak{e} = \Lambda^2\hat{\rho}_1(\hat{u}_1+\hat{u}_2)\,\mathfrak{e} = c_0 \operatorname{rot}\mathfrak{m} \qquad 291)$$

Das elektrolytische Leitvermögen ergibt sich demnach gleich:

$$\Lambda^2\hat{\rho}_1(\hat{u}_1+\hat{u}_2) = \varkappa, \qquad 292)$$

wobei die universelle Konstante erfahrungsgemäß den Wert $\Lambda = 9654\,.\sqrt{4\,\pi}\,.\,c_0$ hat.

Ist andrerseits $\operatorname{rot}\mathfrak{m} = 0$, so erhalten wir:

$$\mathfrak{e} = \frac{\hat{u}_1\,\hat{\rho}_1\,\nabla(T\hat{\mathrm{P}}_1) - \hat{u}_2\,\hat{\rho}_2\,\nabla(T\hat{\mathrm{P}}_2)}{\Lambda(\hat{\rho}_1\,\hat{u}_1+\hat{\rho}_2\,\hat{u}_2)}. \qquad 293)$$

Diese Beziehung gibt uns bei konstantem T die elektromotorische Kraft der Konzentrationsgefälle. Speziell für verdünnte Lösungen folgt wieder:

$$\mathfrak{e} = \frac{1}{\Lambda}\,\frac{\hat{u}_1-\hat{u}_2}{\hat{u}_1+\hat{u}_2}\,R\,T\,\nabla(\ln\hat{\rho}_1) \qquad 294)$$

in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Ist die Temperatur nicht konstant, so ergibt sich eine elektromotorische Wirkung des Temperaturgefälles in Elektrolyten, wie es die Erfahrung verlangt.

Wir fassen jetzt die zweite der Gleichungen 266) ins Auge. Es ist $\frac{\Lambda}{c_0} = 9654\,.\sqrt{4\,\pi}$, voraussetzungsgemäß sind $k_\varkappa$, $l_\varkappa$ insbesondere aber $y_\varkappa$, $y'_\varkappa$ klein gegen $z_\varkappa$. Daher ist

$$\frac{2\,k_\varkappa(y'_\varkappa H_\varkappa - z_\varkappa H'_\varkappa) + 2\,l_\varkappa(y_\varkappa H'_\varkappa + z_\varkappa H_\varkappa)}{\Delta_\varkappa},$$

wenn wir noch die Annahme machen:

$$k_\varkappa H'_\varkappa = l_\varkappa H_\varkappa \qquad 295)$$

sicher eine sehr kleine Größe. Daß diese Größen auch mit $\frac{\Lambda}{c_0}$ multipliziert, noch gegen Eins zu vernachlässigen sind, geht aus dem Umstande hervor, daß selbst die Werte von $\frac{\Lambda}{c_0}\hat{u}_\varkappa$ nur die Größenordnung 10^{-11} haben. Die soeben durchgeführte Abschätzung wurde schon bei der Ableitung der Gleichung 260) stillschweigend verwendet. Handelt es sich hingegen nicht um Elektrolyte, so ist $\nu_\varkappa = 0$ und das fragliche Glied fällt überhaupt weg. Unsere Gleichung lautet dann:

$$\nabla\sum_\varkappa\left[\frac{2\,k_\varkappa y'_\varkappa H_\varkappa + 2\,l_\varkappa y_\varkappa H'_\varkappa}{\Delta_\varkappa}\right]\times\nabla\sum_\varkappa(T\mathrm{P}_\varkappa) = c_0 \operatorname{rot}\mathfrak{e}. \qquad 296)$$

Die links stehenden Gefälle können nun in der Grenzschicht zweier oder mehrerer Medien sehr hohe Werte annehmen. Sind die beiden Gradienten nicht gleichgerichtet, was auch für konstante Temperatur in der Grenzschicht wenigstens dreier Medien im allgemeinen der Fall sein wird, so bewirkt dieses Kreuzgefälle eine elektromotorische Kraft. Die Idee der elektromotorischen Wirkung von Kreuzgefällen stammt bekanntlich von G. Jaumann.

Sind einesteils, worauf wiederholt hingewiesen wurde, die Überlegungen dieses Artikels ganz im Geiste Jaumann's gehalten, so bedeutet andernteils gerade die hier gegebene Darstellung der Elektrolyse und der mit ihr zusammenhängenden Erscheinungen, auch unabhängig von der Erreichung des Hauptzieles, der Anpassung an die Differentialform des Entropieprinzips, einen wesentlichen Fortschritt der Theorie. Man erkennt das leicht durch Vergleich mit den betreffenden Untersuchungen G. Jaumann's[1], welcher zum Beispiel gezwungen ist, die elektrolytische Leitfähigkeit willkürlich in geeigneter Weise zu definieren.

16. Wärmeleitung, thermoelektrische und thermomagnetische Potentialdifferenz, Peltier- und Thomsoneffekt, galvanomagnetischer Temperatureffekt.

Die in der Überschrift angeführten Erscheinungsgruppen folgen aus unserem Gleichungssystem, bis auf Abweichungen bei der Erklärung der thermomagnetischen und galvanomagnetischen Erscheinungen, genau ebenso wie bei G. Jaumann[2] und könnte diesbezüglich einfach auf die betreffenden Kapitel der Jaumann'schen Arbeit verwiesen werden. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit dieser Erscheinungen für das von uns behandelte Gebiet, soll der Vollständigkeit halber eine gedrängte Übersicht des Gedankenganges hier gegeben werden.

Wärmeleitung in Nicht-Metallen. Nach Streichung der für diesen Fall irrelevanten Glieder nimmt Gleichung V *b*) die Form an:

$$\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt} - \bar{\varepsilon}:\varsigma:\bar{\varepsilon} - \bar{\mu}:\varsigma':\bar{\mu} + T \operatorname{div} \mathfrak{W} = 0 \qquad 297)$$

wobei nach 82)

$$\mathfrak{W} = f_0\, \mathfrak{e}\circ\gamma_0 + f_1 (\mathfrak{m}\times\mathfrak{e})\circ\gamma_0 + h\,\bar{\varepsilon}_r + h'\,\bar{\mu}_r \qquad 298)$$

also für Nicht-Metalle:

$$\mathfrak{W} = h\,\bar{\varepsilon}_r + h'\,\bar{\mu}_r \qquad 299)$$

ist. — Setzen wir noch $\frac{\partial U}{\partial T} = C_v$ (Spezifische Wärme bei konstantem Volumen), so haben wir die Gleichung:

$$C_v \frac{dT}{dt} = \bar{\varepsilon}:\varsigma:\bar{\varepsilon} + \bar{\mu}:\varsigma':\bar{\mu} - T \operatorname{div} (h\,\bar{\varepsilon}_r + h'\,\bar{\mu}_r). \qquad 300)$$

Wenn wir die Gleichungen III *b*) bei konsequenter Vernachlässigung kleiner Glieder mit $\bar{\varepsilon}$: beziehungsweise $\bar{\mu}$: multiplizieren, so folgt:

$$\bar{\varepsilon}:\varsigma:\bar{\varepsilon} + \bar{\mu}:\varsigma':\bar{\mu} = -(h\,\bar{\varepsilon}_r + h'\,\bar{\mu}_r)\circ\nabla T. \qquad 301)$$

Somit

$$C_v \frac{dT}{dt} = -\operatorname{div} [T(h\,\bar{\varepsilon}_r + h'\,\bar{\mu}_r)]. \qquad 302)$$

Nach 263) ist:

$$h\,\bar{\varepsilon}_r + h'\,\bar{\mu}_r = -\frac{2}{D}(\varsigma' h^2 + \varsigma h'^2)\nabla T. \qquad 303)$$

---

[1] G. Jaumann, Wiener Berichte CXX, Abt. II *a*, p. 476.

[2] G. Jaumann, Wiener Berichte CXX, Abt. II *a*, p. 486 bis 496.

Setzen wir noch

$$\frac{+2}{D}(\varsigma' h^2 + \varsigma h'^2) = \lambda, \qquad 304)$$

wobei λ natürlich auch noch eine Funktion der Temperatur sowie anderer Variablen sein kann, so nimmt 300) genau die Form der Fourier'schen Wärmeleitungsgleichung an:

$$C_v \frac{dT}{dt} = \operatorname{div}[T\lambda \nabla T]. \qquad 305)$$

Da wegen $-\bar{\varepsilon} : \varsigma : \bar{\varepsilon} - \bar{\mu} : \varsigma' : \bar{\mu}$ die Entropie jedenfalls zunehmen muß, ergibt sich die Wärmeleitung tatsächlich als ein nicht umkehrbarer Prozeß.

Es sei bemerkt, daß durch die von $\bar{\gamma}_{\varkappa r}$ und $\bar{\xi}_{\varkappa r}$ abhängenden Diffusionsglieder der Wärmegleichung unter anderen auch Divergenzen der Fourier'schen Form geliefert werden. — Die Berücksichtigung dieser Glieder würde aber die Rechnung komplizieren, ohne etwas wesentlich Neues zu geben. — Für Elektrolyte sind diese Glieder von größerem Interesse, worauf wir noch kurz zurückkommen werden.

Metallische Medien. In Metallen ist stets γ_0 von Null verschieden. Betrachten wir die erste der Gleichungen 11 *b*) für stationäre Vorgänge, bei konsequenter Vernachlässigung des Gliedes $\varepsilon_0 . \nabla \zeta_3$, natürlich ist auch $\mathfrak{a} = 0$, wir erhalten:

$$\gamma_0 \cdot \mathfrak{e} + f_0 \gamma_0 \cdot \nabla T + f_1 (\gamma_0 \cdot \nabla T) \times \mathfrak{m} = c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m}. \qquad 306)$$

Ist $\operatorname{rot} \mathfrak{m} = 0$ und $f_1 = 0$, so ergibt:

$$\mathfrak{e} = -f_0 \nabla T \qquad 307)$$

die thermoelektrische Potentialdifferenz. — Ebenso erhalten wir für $f_0 = 0$ und f_1 von Null verschieden in:

$$\mathfrak{e} = -f_1 \nabla T \times \mathfrak{m} \qquad 308)$$

die thermomagnetische Potentialdifferenz (v. Ettingshausen und Nernst).

Nehmen wir an, daß in Metallen h und h' verhältnismäßig kleine Werte haben, so können wir jetzt die Wärmegleichung in der Form schreiben:

$$C_v \frac{dT}{dt} = \mathfrak{e} \cdot \gamma_0 \cdot \mathfrak{e} - T \operatorname{div}[f_0 \mathfrak{e} \cdot \gamma_0 + f_1 (\mathfrak{m} \times \mathfrak{e}) \cdot \gamma_0]. \qquad 309)$$

Indem wir 306) mit $\mathfrak{e}$. multiplizieren, erhalten wir:

$$\mathfrak{e} \cdot \gamma_0 \cdot \mathfrak{e} = -[f_0 \mathfrak{e} \cdot \gamma_0 + f_1 (\mathfrak{m} \times \mathfrak{e}) \cdot \gamma_0] \cdot \nabla T + c_0 \mathfrak{e} \cdot \operatorname{rot} \mathfrak{m}. \qquad 310)$$

Es folgt:

$$C_v \frac{dT}{dt} = -\operatorname{div}[T(f_0 \mathfrak{e} \cdot \gamma_0 + f_1 (\mathfrak{m} \times \mathfrak{e}) \cdot \gamma_0] + c_0 \mathfrak{e} \cdot \operatorname{rot} \mathfrak{m}. \qquad 311)$$

Nehmen wir γ_0 der Einfachheit halber skalar, so bekommen wir aus 306):

$$\mathfrak{e} = -f_0 \nabla T - f_1 \nabla T \times \mathfrak{m} + \frac{c_0}{\gamma_0} \operatorname{rot} \mathfrak{m}. \qquad 312)$$

Setzen wir f_1 zunächst gleich Null, so nimmt 311) vermöge 312) nach einer kleinen Umrechnung die Form an:

$$C_v \frac{dT}{dt} = \operatorname{div}(\gamma_0 f_0^2 T \nabla T) + \frac{c_0^2}{\gamma_0} (\operatorname{rot} \mathfrak{m})^2 - (T \nabla f_0 + 2 f_0 \nabla T) \cdot c_0 \operatorname{rot} \mathfrak{m}. \qquad 313)$$

Das erste Glied der rechten Seite gibt die Wärmeleitung in Metallen und enthält das Wiedemann-Franz'sche Gesetz. Das zweite Glied gibt die Joule'sche Wärmeproduktion, das dritte schließlich bestimmt den Peltier- und den Thomson-Effekt. Das Nähere hierüber vergleiche bei Jaumann.

Ist auch f_1 von Null verschieden, so enthält $-\operatorname{div}[Tf_1(\mathfrak{m}\times\mathfrak{e})\gamma_0]$ den galvanomagnetischen Wärmestrom. — Setzen wir wieder für $\mathfrak{e}$ den Wert 312) ein, so ergeben sich einzeln folgende neue Glieder:

$\operatorname{div}[Tf_1 c_0(\mathfrak{m}\times\operatorname{rot}\mathfrak{m})]$	galvanomagnetischer Wärmestrom,
$\operatorname{div}[Tf_1^2\gamma_0\mathfrak{m}^2\nabla T]$	Änderung der Wärmeleitfähigkeit im Magnetfelde,
$\operatorname{div}[Tf_1^2\gamma_0\mathfrak{m}\cdot\nabla T\mathfrak{m}]$	Wärmestrom in der Richtung des Magnetfeldes,
$c_0 f_1(\nabla T\times\mathfrak{m})\cdot\operatorname{rot}\mathfrak{m}$	eine Art transversalen Thomson-Effektes.

Es wäre Sache einer Spezialuntersuchung, würde aber kaum besondere Schwierigkeiten machen, die in Betracht kommenden Glieder so einzurichten, daß sie von allen Einzelheiten des einschlägigen reichen Beobachtungsmaterials Rechenschaft geben. — Vorläufig halte ich gerade diese Glieder für noch nicht endgültig festgelegt; das auch der Grund, warum ich den Hall-Effekt, welcher uns vom Standpunkte dieser Arbeit weniger interessiert, ganz weggelassen habe. Es wäre nicht schwer, denselben in unser Gleichungssystem aufzunehmen, sei es nach dem Vorgange Jaumann's, sei es durch direkte Einführung eines Gliedes $\sum_\varkappa(\tau_\varkappa\gamma_{\varkappa r}+\tau'_\varkappa\xi_{\varkappa r})\cdot\gamma_0\times\mathfrak{m}$ in die elektrische Gleichung, welches durch Glieder von der Form $\tau_\varkappa\gamma_0\cdot(\mathfrak{m}\times\mathfrak{e})\times I$ in den stofflichen Gleichungen energetisch zu kompensieren wäre.

Nimmt man an, daß die $\tau_\varkappa$, $\tau'_\varkappa$ sehr kleine Größen sind und läßt in den betreffenden Metallen $k_\varkappa$ und $l_\varkappa$ entsprechend große Werte annehmen, so erhält man ohneweiters den Hall-Effekt.

Wir wollen zum Schlusse dieses Kapitels noch ein Wort über die Elektrolyte sagen. — Für diese setzen wir $\gamma_0=0$ und es lautet dann die elektrische Gleichung:

$$\mathfrak{a}=c_0\operatorname{rot}\mathfrak{m} \tag{314}$$

oder nach 78)

$$\sum_\varkappa \pm\nu_\varkappa\Lambda(H_\varkappa\gamma_{\varkappa r}+H'_\varkappa\xi_{\varkappa r})=c_0\operatorname{rot}\mathfrak{m}, \tag{315}$$

daraus unter Benutzung von 266) und 273)

$$\sum_\varkappa \nu_\varkappa\Lambda\rho_\varkappa u_\varkappa[\nu_\varkappa\Lambda\mathfrak{e}\mp\nabla(\mathrm{P}_\varkappa T)]=c_0\operatorname{rot}\mathfrak{m}, \tag{316}$$

somit:

$$\mathfrak{e}=\frac{1}{\sum_\varkappa\nu_\varkappa^2\Lambda^2\rho_\varkappa u_\varkappa}\left[c_0\operatorname{rot}\mathfrak{m}\pm\sum_\varkappa\nu_\varkappa\Lambda\rho_\varkappa u_\varkappa\nabla(\mathrm{P}_\varkappa T)\right]. \tag{317}$$

Die Wärmegleichung lautet nun:

$$C_v\frac{dT}{dt}=\operatorname{div}[T\lambda\nabla T]-\sum_\varkappa\left(\frac{\partial U}{\partial\rho_\varkappa}-T\mathrm{P}_\varkappa\right)\operatorname{div}(H_\varkappa\gamma_{\varkappa r}+H'_\varkappa\xi_{\varkappa r})-\sum_\varkappa[\gamma_\varkappa:\Gamma_\varkappa:\gamma_\varkappa+ \\ +\xi_\varkappa:\Gamma'_\varkappa:\xi_\varkappa]. \tag{318}$$

Indem wir die Gleichungen IV b) mit $\gamma:$ beziehungsweise $\xi:$ multiplizieren, folgt wieder:

$$\sum_\varkappa[\gamma_\varkappa:\Gamma_\varkappa:\gamma_\varkappa+\xi_\varkappa:\Gamma'_\varkappa:\xi_\varkappa]=-\sum_\varkappa(H_\varkappa\gamma_{\varkappa r}+H'_\varkappa\xi_{\varkappa r})\cdot[\nabla(T\mathrm{P}_\varkappa)\mp\nu_\varkappa\Lambda\mathfrak{e}]. \tag{319}$$

Schließlich ist nach 263) und 273):

$$H_\varkappa\gamma_{\varkappa r}+H'_\varkappa\xi_{\varkappa r}=-\rho_\varkappa u_\varkappa[\nabla(T\mathrm{P}_\varkappa)\mp\nu_\varkappa\Lambda\mathfrak{e}]. \tag{320}$$

Aus den hier abgeleiteten Relationen lassen sich die Joule'sche Wärme, sowie die übrigen Wärmevorgänge bei der Elektrolyse, elektrolytischen wie auch bei der gewöhnlichen Diffusion in ähnlicher Weise berechnen, wie wir es soeben für das Gebiet der Metalle getan haben; eine ausführliche Durchrechnung und Diskussion der Resultate würde uns aber unverhältnismäßig lange aufhalten.

V. Oberflächenspannungen.

17. Das Gleichungssystem.

Bei der Erweiterung des Gleichungssystems, welche wir jetzt vornehmen wollen, sollen alle Voraussetzungen des vorigen Abschnittes beibehalten werden, nur $\eta_\varkappa$ soll zwar stets sehr klein aber nicht mehr Null sein und dementsprechend soll natürlich auch die Variable $\overline{\alpha}_\varkappa$ von Null verschiedene Werte annehmen können.

Die Gleichungen I *b*), II *b*), III *b*), VII *b*) bleiben ganz unverändert, die übrigen Gleichungen, zu welchen noch die Gleichungen VIII) kommen, lauten jetzt:

$$IV\,c)\quad g_\varkappa:\ \frac{d\overline{\gamma}_\varkappa}{dt} + n_\varkappa \nabla, \mathfrak{v} + k'_{\varkappa 3}\,\mathrm{div}\,(\mathfrak{e}\circ\varepsilon_0)\,I + k_\varkappa[\nabla;\mathfrak{m} - \mathfrak{m};\nabla] + v_\varkappa \mathfrak{e};[\varepsilon]\circ\mathfrak{e} + v'_\varkappa \mathfrak{m};[\mu]\circ\mathfrak{m} +$$
$$+ y_\varkappa : \overline{\gamma}_\varkappa + z_\varkappa \overline{\xi}_\varkappa = \{H_\varkappa[\nabla(T\,\mathrm{P}_\varkappa) + \eta_\varkappa \nabla\circ[T\,\mathrm{P}'_\varkappa] \mp \nu_\varkappa \Lambda\,\mathfrak{e}]\}\times I$$

$$g'_\varkappa:\ \frac{d\overline{\xi}_\varkappa}{dt} + n'_\varkappa \nabla, \mathfrak{v} + l'_{\varkappa 3}\,\mathrm{div}\,(\mathfrak{e}\circ\varepsilon_0)\,I + l_\varkappa[\nabla;\mathfrak{m} - \mathfrak{m};\nabla] + w_\varkappa \mathfrak{e};[\varepsilon]\circ\mathfrak{e} + w'_\varkappa \mathfrak{m};[\mu]\circ\mathfrak{m} +$$
$$+ y'_\varkappa : \overline{\xi}_\varkappa - z_\varkappa \overline{\gamma}_\varkappa = \{H'_\varkappa[\nabla(T\,\mathrm{P}_\varkappa) + \eta_\varkappa \nabla\circ[T\,\mathrm{P}'_\varkappa] \mp \nu_\varkappa \Lambda\,\mathfrak{e}]\times I$$

$$V\,c)\quad \frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt} + \frac{T}{2}\frac{\partial}{\partial t}\left[\mathfrak{e}\circ\frac{\partial\varepsilon_0}{\partial T}\circ\mathfrak{e} + \mathfrak{m}\circ\frac{\partial\mu_0}{\partial T}\circ\mathfrak{m}\right] + \left(p + U - \sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}\right)\mathrm{div}\,\mathfrak{v}$$
$$- \sum_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}\left[\pm P_{\varkappa\lambda}(\vartheta_{\varkappa\lambda}\rho_\varkappa\rho_\lambda - \rho_{\varkappa\lambda}) + \mathrm{div}\,(H_\varkappa \overline{\gamma}_{\varkappa r} + H'\overline{\xi}_{\varkappa r})\right] - \sum_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \overline{\alpha}_\varkappa} : \nabla\times[\eta_\varkappa(H_\varkappa \overline{\gamma}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \overline{\xi}_{\varkappa r}] -$$
$$- \overline{\mathfrak{e}} : \varsigma : \overline{\mathfrak{e}} - \overline{\mu} : \varsigma' : \overline{\mu} - \sum_\varkappa [\overline{\gamma}_\varkappa : y_\varkappa : \overline{\gamma}_\varkappa + \overline{\xi}_\varkappa : y'_\varkappa : \overline{\xi}_\varkappa] - \mathfrak{e}\circ\gamma_0\circ\mathfrak{e} + T\,\mathrm{div}\,\mathfrak{W} +$$
$$+ T\sum_\varkappa \mathrm{P}_\varkappa\,\mathrm{div}\,(H_\varkappa \overline{\gamma}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \overline{\xi}_{\varkappa r}) + T\sum_\varkappa \mathrm{P}'_\varkappa : \nabla\times[\eta_\varkappa(H_\varkappa \overline{\gamma}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \overline{\xi}_{\varkappa r})] - \sum_\varkappa B_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \overline{\alpha}_\varkappa} : \overline{\alpha}_\varkappa +$$
$$+ \sum_\varkappa \left\{F_\varkappa\left[T(\mathrm{P}'_\varkappa + \mathrm{P}'_{\varkappa c}) - \left(\frac{\partial U}{\partial \overline{\alpha}_\varkappa} + \frac{\partial U}{\partial \overline{\alpha}_{\varkappa c}}\right)\right]\right\} : \nabla;\mathfrak{v} = 0.$$

$$VIII\,c)\quad \frac{d\overline{\alpha}_\varkappa}{dt} + F_\varkappa[\nabla;\mathfrak{v} + \mathfrak{v};\nabla] + B_\varkappa \overline{\alpha}_\varkappa + \nabla\times[\eta_\varkappa[H_\varkappa \overline{\gamma}_{\varkappa r} + H'_\varkappa \overline{\xi}_{\varkappa r})] = 0.$$

Betont sei, daß die Spannungsdyade ϑ in Gleichung I) nun gemäß 67) und 79) auch das Glied:

$$\sum_\varkappa [F_\varkappa\,T(\mathrm{P}'_\varkappa + \mathrm{P}'_{\varkappa c})]$$

enthält.

Da die $\eta_\varkappa$ voraussetzungsgemäß sehr kleine Größen sind, welche nur in jenen Fällen, wo sie mit großen Werten multipliziert erscheinen, praktisch berücksichtigt werden müssen, erkennt man sofort, daß alle unsere früheren Folgerungen und Ergebnisse durch das Eintreten der neuen Glieder in die einzelnen Gleichungen, keine nennenswerte Änderung erleiden müssen. Sehr wichtig ist, schon mit Rücksicht auf das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes, daß die Dichtegleichungen selbst vollständig ungeändert bleiben.

Was den Bau der Gleichungen VIII) anbetrifft, so ist er sehr durchsichtig und klar. Um eine dyadische Variable mußte es sich nach den grundlegenden Erörterungen G. Jaumann's [1] bei der Oberflächenspannung handeln. Durch die Forderung, daß diese Variable jedenfalls Spannungen bewirken sollte, war das Auftreten eines Derivationsgliedes von $\mathfrak{v}$ gegeben. Die Variable mußte aber auch, bei Vorhandensein von gewissen Eigenschaftsgefällen, im statischen Falle von Null verschiedene Werte besitzen können, welcher Forderung die beiden letzten Glieder entsprechen. Das letzte Glied wurde überdies in naher Analogie zu dem entsprechenden Derivationsgliede der Dichtegleichungen gebildet. Die in die übrigen Gleichungen neu eingetretenen Glieder werden teils durch das Energieprinzip, teils durch das Entropieprinzip gefordert.

Da auch die Gleichungen *c*) wieder nur eine Spezialisierung unseres allgemeinen Gleichungssystems sind, so erfüllen sie selbstverständlich das Energieprinzip.

18. Deduktion des Entropiesatzes.

Um die Entropiegleichung aus unserem Systeme zu deduzieren, verfahren wir genau, wie in Artikel 13. Die Wiederholung aller dort durchgeführten Überlegungen können wir uns hier wohl ersparen, wir wollen lediglich nachweisen, daß sich auch die Gleichungen VIII) im Vereine mit den neuen Gliedern der Wärmegleichung, die Dichtegleichungen blieben ja ganz unverändert, dem Entropieprinzipe fügen. Bekümmern wir uns also nur um das Neueingeführte, so lautet die, der Gleichung 245) entsprechende partielle Energiegleichung:

$$\sum_{\varkappa} \frac{\partial U}{\partial \bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa}} : \frac{d\bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa}}{dt} + \sum_{\varkappa} [F_{\varkappa} T (\mathrm{P}'_{\varkappa} + \mathrm{P}'_{\varkappa c})] : \nabla ; \mathfrak{v} + \sum_{\varkappa} \{T \mathrm{P}'_{\varkappa} : \nabla \times [\eta_{\varkappa} (H_{\varkappa} \gamma_{\varkappa r} + H'_{\varkappa} \bar{\xi}_{\varkappa r})]\} + R = 0, \qquad 321)$$

wobei wir in R den uns hier nicht interessierenden, weil schon in Artikel 13) behandelten Rest der vorhandenen Glieder zusammenfassen.

Diese Gleichung dividieren wir wieder durch T und subtrahieren dann von ihr einesteils die mit $\mathrm{P}_{\varkappa}$ multiplizierten Dichtegleichungen, andernteils die mit $\mathrm{P}'_{\varkappa}$: multiplizierten Gleichungen VIII. — Wir erhalten dann:

$$\sum_{\varkappa} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa}} - \mathrm{P}'_{\varkappa} \right) : \frac{d\bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa}}{dt} - \sum_{\varkappa} \mathrm{P}'_{\varkappa} : B_{\varkappa} \bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa} + R' = 0. \qquad 322)$$

R' bedeutet das Ergebnis der angegebenen Operationen mit den übrigen Gliedern: der explizite Wert von R' ergibt sich aus 246). — Unter Verwendung der Bezeichnungen des Artikels 13) erhalten wir für 322):

$$\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \sum_{\varkappa} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \rho_{\varkappa}} - \mathrm{P}_{\varkappa} \right] \frac{d\rho_{\varkappa}}{dt} + \sum_{\varkappa} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa}} - \mathrm{P}'_{\varkappa} \right] : \frac{d\bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa}}{dt} + \left[\frac{1}{T} (p + U) \right.$$
$$\left. - \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa} \mathrm{P}_{\varkappa} \right] \cdot \operatorname{div} \mathfrak{v} + \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \left(\mathfrak{e} \cdot \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{e} + \mathfrak{m} \cdot \frac{\partial \mu_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{m} \right) \right] + \operatorname{div} \mathfrak{W} - \sum_{\varkappa} P'_{\varkappa} : B_{\varkappa} \bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa} - \frac{\mathfrak{J}^2}{T} = 0. \qquad 323)$$

Im Sinne der Überlegungen des Artikels 4) beziehungsweise der Artikel 9) und 13) folgt, wenn die Bedingungen 50) bis 52) erfüllt sind:

$$\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{dt} + \sum_{\varkappa} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \rho_{\varkappa}} - \mathrm{P}_{\varkappa} \right] \frac{d\rho_{\varkappa}}{dt} + \sum_{\varkappa} \left[\frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial \bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa}} - \mathrm{P}'_{\varkappa} \right] : \frac{d\bar{\mathfrak{a}}_{\varkappa}}{dt} = \frac{dS'}{dt} \qquad 324)$$

und

$$\left[\frac{1}{T} (p + U) - \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa} \mathrm{P}_{\varkappa} \right] = S'. \qquad 325)$$

[1] G. Jaumann, Wiener Berichte CXX, Abt. IIa, p. 431.

Sind noch die $\mathrm{P}'_\varkappa$ so beschaffen, daß $\sum_\varkappa \mathrm{P}'_\varkappa : B_\varkappa \mathfrak{a}_\varkappa$ stets positiv ist, so erhalten wir aus 323):

$$\frac{\partial\left[S' + \frac{1}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e} + \mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right)\right]}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{W} - \frac{\sum_\varkappa T\mathrm{P}'_\varkappa : B_\varkappa \mathfrak{a}_\varkappa + \mathfrak{J}^2}{T} = 0. \qquad 326)$$

In 326) haben wir wieder aus unserem Gleichungssysteme die Entropiegleichung gewonnen. Wie in Artikel 13) folgt ohneweiters, daß S' und somit auch S eine eindeutige Funktion des Zustandes ist, welche mit zunehmender Temperatur zunimmt.

Nach den Gleichungen 53) und 56) und wenn man überlegt, daß eine Dyade durch die Zusammenfassung von 9 Skalaren entsteht, erhalten wir:

$$\mathrm{P}'_\varkappa = \frac{\partial W}{\partial \mathfrak{a}_\varkappa} - \int_1^T \frac{1}{T^2}\,\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{a}_\varkappa}\,dT\,. \qquad 327)$$

Ferner nach 59):

$$p = T\left[L - \int_1^T \frac{1}{T^2}\left(\sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} - U\right)dT\right] \qquad 328)$$

und nach 66):

$$L = \sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial W}{\partial \rho_\varkappa} - W + C_0\,. \qquad 329)$$

19. Berechnung der Spannungsdyade.

Wir werden in diesem Artikel den von den $\mathfrak{a}_\varkappa$ abhängenden Teil der Spannungsdyade:

$$\theta_\alpha = \sum_\varkappa [TF_\varkappa(\mathrm{P}'_\varkappa + \mathrm{P}'_{\varkappa c})] + p_\alpha I \qquad 330)$$

auswerten.

Daß die $\mathrm{P}'_\varkappa$ von $\mathfrak{a}_\varkappa$ abhängen müssen, steht schon in der Bedingung:

$$\sum_\varkappa \mathrm{P}'_\varkappa : B_\varkappa \mathfrak{a}_\varkappa > 0. \qquad 331)$$

Ob p_α von Null verschieden ist oder nicht, das ergeben die Gleichungen 328) und 329) unter Zugrundelegung spezieller Werte für U und W.

Wir bedürfen also zunächst der Werte $\mathfrak{a}_\varkappa$, diese ergeben sich aus den Gleichungen VIII c) für den statischen Fall und auf diesen wollen wir uns hier beschränken:

$$\mathfrak{a}_\varkappa = -\frac{1}{B_\varkappa}\nabla\times[\eta_\varkappa(H_\varkappa \eta_{\varkappa r} + H'_\varkappa \xi_{\varkappa r})]\,. \qquad 332)$$

Aus den Gleichungen IV c) erhalten wir in vollständiger Analogie zu den Überlegungen des Artikels 14) und speziell zur Relation 263)

$$H_\varkappa \eta_{\varkappa r} + H'_\varkappa \xi_{\varkappa r} = -\frac{2}{\Delta_\varkappa}(\nu'_\varkappa H_\varkappa^2 + \nu_\varkappa H_\varkappa'^2)[\nabla(T\mathrm{P}_\varkappa) + \eta_\varkappa \nabla\cdot[T\mathrm{P}'_\varkappa] \mp \nu_\varkappa \Lambda\,\mathfrak{e}]. \qquad 333)$$

Voraussetzungsgemäß ist $\eta_\varkappa$ sehr klein, wir wollen hinzufügen, daß im allgemeinen auch $\mathrm{P}'_\varkappa$ sehr klein sein soll, dann kann man im allgemeinen $\eta_\varkappa \nabla.[T\mathrm{P}'_\varkappa]$ gegen die übrigen Glieder vernachlässigen und erhält unter Benützung von 273):

$$H_\varkappa \eta_{\varkappa r} + H'_\varkappa \xi_{\varkappa r} = -u_\varkappa \rho_\varkappa [\nabla(T\mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda\,\mathfrak{e}]. \qquad 334)$$

Somit:

$$\bar{\alpha}_\varkappa = \frac{1}{B_\varkappa} \sum_\varkappa \{ q_\varkappa u_\varkappa \rho_\varkappa [\nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Delta \mathfrak{e}] \}. \tag{335}$$

Um nun weiter fortzuschreiten, werden wir einen speziellen Ansatz machen, wir setzen etwa den von $\bar{\alpha}_\varkappa$ abhängenden Teil der inneren Energie

$$U_\alpha = \frac{1}{2} \sum_\varkappa Z_\varkappa \bar{\alpha}_\varkappa : \bar{\alpha}_\varkappa. \tag{336}$$

Die $Z_\varkappa$ können noch beliebige positive Funktionen von T und den $\rho_\varkappa$ sein. — Besonders einfach wird die Rechnung, wenn wir die $Z_\varkappa$ lediglich als Funktionen von T annehmen und das wollen wir hier auch tun, ferner soll W überhaupt nicht von den $\bar{\alpha}_\varkappa$ abhängen. — Vermöge dieser sehr speziellen Annahmen hängen nach 53) und 56) auch die $\mathrm{P}_\varkappa$ gar nicht von den $\bar{\alpha}_\varkappa$ ab. — Durch solche Forderungen, welche die Rechnung erleichtern und durchsichtiger gestalten, entfernen wir uns natürlich von den tatsächlichen Verhältnissen. Es sei betont, daß es durchaus keiner prinzipiellen Schwierigkeit begegnen würde, sich durch kompliziertere Annahmen den Einzelheiten der Beobachtungen besser anzupassen. Insbesondere erscheint mir auch die Abhängigkeit der $\mathrm{P}_\varkappa$ und mit ihnen der $\vartheta_{\varkappa\lambda}$, also der Gleichgewichtsfunktionen der chemischen Statik, von den $\bar{\alpha}_\varkappa$ sehr wahrscheinlich. In dieser Arbeit kann es uns aber, wie schon gesagt, nur auf die allerwichtigsten prinzipiellen Folgerungen ankommen.

Für unseren speziellen Ansatz erhalten wir aus 327):

$$\mathrm{P}'_\varkappa = \left[\bar{\alpha}_\varkappa \int_1^T \frac{-1}{T^2} Z_\varkappa \, d\,T \right] = \bar{\alpha}_\varkappa Z'_\varkappa, \tag{337}$$

wenn wir

$$\int_1^T \frac{-1}{T^2} Z_\varkappa \, d\,T = Z'_\varkappa \tag{338}$$

setzen.

Wenn W von $\bar{\alpha}_\varkappa$ unabhängig ist, so gilt dies nach 329) auch für L, aus 328) erhalten wir:

$$p_\alpha = T \int_1^T \frac{1}{2} \frac{1}{T^2} \left(\sum_\varkappa Z_\varkappa \bar{\alpha}_\varkappa : \bar{\alpha}_\varkappa \, d\,T \right) = \frac{-T}{2} \sum_\varkappa (Z'_\varkappa \bar{\alpha}_\varkappa : \bar{\alpha}_\varkappa). \tag{339}$$

Da $\mathrm{P}'_\varkappa$ im allgemeinen klein sein soll, wird auch $Z'_\varkappa$ beziehungsweise $Z_\varkappa$ verhältnismäßig klein sein müssen, demgemäß wird nach 339) auch der von $\bar{\alpha}_\varkappa$ abhängende isotrope Druck p_α einen relativ kleinen Wert haben. — Hätten wir $Z_\varkappa$ proportional mit $\rho_\varkappa$ angenommen, so wäre $p_\alpha = 0$ herausgekommen: überhaupt bietet p_α vom Standpunkte unseres Problems an dieser Stelle kein besonderes Interesse und werden wir uns mit dieser Größe weiter nicht beschäftigen.

Wichtig ist, daß durch den aus 337) folgenden Wert von $\mathrm{P}'_\varkappa$ die Bedingungen:

$$\begin{gathered} \mathrm{P}'_\varkappa : B_\varkappa \bar{\alpha}_\varkappa > 0 \\ Z'_\varkappa B_\varkappa \bar{\alpha}_\varkappa : \bar{\alpha}_\varkappa > 0 \end{gathered} \tag{340}$$

erfüllt sind, wenn die Produkte $Z'_\varkappa B_\varkappa$ positive Werte besitzen.

Das wollen wir nun auch verlangen, wir können etwa annehmen, daß sich $B_\varkappa$ und $Z'_\varkappa$ nur durch einen stets positiven Faktor unterscheiden. Da $Z_\varkappa$ selbst positiv sein soll, folgt aus 338), daß $Z'_\varkappa$ mit zunehmender Temperatur abnehmen wird.

Für θ_α erhalten wir aus 330):

$$\theta_\alpha = \sum_\varkappa \left\{ [T F_\varkappa (\bar{\alpha}_\varkappa + \bar{\alpha}_{\varkappa c}) Z'_\varkappa] - \frac{1}{2} (T \bar{\alpha}_\varkappa : \bar{\alpha}_\varkappa Z'_\varkappa I) \right\}. \tag{341}$$

Von den $F_\varkappa$, welche zunächst beliebige Funktionen irgendwelcher Variablen sein können, setzen wir voraus, daß sie im allgemeinen relativ hohe Werte haben, wodurch die Produkte $F_\varkappa\, Z'_\varkappa$ merkliche Größen erreichen.

Lassen wir in 341) das sicherlich kleine und für uns hier uninteressante zweite Glied ganz weg und setzen in das erste Glied $\bar{\alpha}_\varkappa$ aus 335) ein, so ergibt sich:

$$\theta_\alpha = \sum_\varkappa \frac{T F_\varkappa Z'_\varkappa}{B_\varkappa} \{\nabla \times [\eta_\varkappa u_\varkappa \rho_\varkappa [\nabla (T \mathfrak{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda\, \mathfrak{c}]] + [\eta_\varkappa u_\varkappa \rho_\varkappa [\nabla (T \mathfrak{P}_\varkappa) \mp \nu_\varkappa \Lambda\, \mathfrak{c}]] \times \nabla\}. \tag{342}$$

Hiemit haben wir die Berechnung der Spannungsdyade θ_α unter Zugrundelegung unseres speziellen einfachen Ansatzes durchgeführt; der Gang der Rechnung würde auch für andere und kompliziertere Voraussetzungen derselbe bleiben.

20. Die Oberflächenspannungen.

Wir betrachten zwei aneinandergrenzende Medien 1) und 2), die für uns in Betracht kommenden Gradienten sollen die Richtung der Oberflächennormale vom Medium 1) nach dem Medium 2) haben. — Bezeichnen wir diese Normale durch den Einheitsvektor $\mathfrak{n}$ und einen beliebigen Skalar, dessen Gradient zu $\mathfrak{n}$ parallel ist, durch ς, so können wir setzen:

$$\nabla \varsigma = \mathfrak{n}\, N, \tag{343}$$

wo N die Größe von $\nabla\varsigma$ bedeutet.

Ist $\mathfrak{t}$ irgend eine Einheitstangente an die Oberfläche in dem betrachteten Punkte, so ist jedenfalls:

$$\mathfrak{t} \cdot \mathfrak{n} = 0. \tag{344}$$

Legen wir in dem betrachteten Punkte einen Normalschnitt, den wir durch die in ihm liegende Tangente $\mathfrak{t}'$ charakterisieren, so erhalten wir als Schnittfigur eine Kurve, deren Krümmung durch

$$\frac{d\mathfrak{t}'}{ds} = \frac{1}{R}\, \mathfrak{n} \tag{345}$$

gegeben ist, wenn ds ein Element der Kurve und R den Krümmungshalbmesser bedeutet.

Bezeichnen wir weiters mit $\mathfrak{t}''$ die Einheitstangente in irgend einem Punkte der ebenen Schnittkurve und mit $\mathfrak{n}''$ die zugehörige Normale. Es ist dann:

$$\mathfrak{n}'' \times \frac{d\mathfrak{t}''}{ds} = \mathfrak{n}'' \times \frac{1}{R}\, \mathfrak{n}'' = 0, \tag{346}$$

ferner

$$\mathfrak{n}'' \cdot \mathfrak{t}'' = 0,$$

also

$$\mathfrak{n}'' \cdot \frac{d\mathfrak{t}''}{ds} = - \frac{d\mathfrak{n}''}{ds} \cdot \mathfrak{t}''. \tag{347}$$

Aus 346) und 347) folgt:

$$\frac{d\mathfrak{t}''}{ds} = - \mathfrak{n}'' \frac{d\mathfrak{n}''}{ds} \cdot \mathfrak{t}''. \tag{348}$$

Nun ist:

$$d\mathfrak{n}'' = d\mathfrak{r} \cdot \nabla ; \mathfrak{n}'', \tag{349}$$

wenn $\mathfrak{r}$ in üblicher Weise den Ortsvektor bezeichnet, also

$$\frac{d\mathfrak{n}''}{ds} = \mathfrak{t}'' \cdot \nabla ; \mathfrak{n}''. \tag{350}$$

Dieser Wert in 348) eingesetzt, gibt:

$$\frac{d\mathfrak{t}''}{ds} = - \mathfrak{n}''\, \mathfrak{t}'' \cdot \nabla ; \mathfrak{n}'' \cdot \mathfrak{t}''. \tag{351}$$

Die Relation 351) gilt für jeden Punkt der ebenen Schnittkurve, also auch für den von uns ursprünglich betrachteten Punkt und wir erhalten für denselben:

$$\frac{d\mathfrak{t}'}{ds} = -\mathfrak{n}\,\mathfrak{t}'\cdot\nabla;\mathfrak{n}\cdot\mathfrak{t}'. \tag{352}$$

Dieselbe Überlegung kann ich aber für jeden beliebigen ebenen Normalschnitt durch den betrachteten Punkt anstellen und erhalte immer in 352) die zu dem Schnitte gehörende Krümmung, wenn ich jedesmal die den betreffenden Schnitt charakterisierende Tangente $\mathfrak{t}'$ einsetze.

Verwenden wir noch für $\mathfrak{n}$ den aus 343) folgenden Wert, so ist:

$$\frac{d\mathfrak{t}'}{ds} = -\frac{1}{N}\nabla\zeta\,\mathfrak{t}'\cdot\left(\nabla;\frac{1}{N}\nabla\zeta\right)\cdot\mathfrak{t}' \tag{353}$$

$$\frac{d\mathfrak{t}'}{ds} = -\frac{1}{N}\nabla\zeta\,\mathfrak{t}'\cdot\left[\nabla\frac{1}{N};\nabla\zeta + \frac{1}{N}\nabla;\nabla\zeta\right]\cdot\mathfrak{t}'. \tag{354}$$

Nun ist $\nabla\zeta \,||\, \mathfrak{n}$ also nach 344):

$$\nabla\zeta\cdot\mathfrak{t}' = 0, \tag{355}$$

somit

$$\frac{d\mathfrak{t}'}{ds} = -\frac{1}{N^2}\nabla\zeta\,\mathfrak{t}'\cdot(\nabla;\nabla\zeta)\cdot\mathfrak{t}'. \tag{356}$$

Weiter ist:

$$\mathfrak{t}'\cdot(\nabla;\nabla\zeta)\cdot\mathfrak{t}' = \mathfrak{t}'\cdot(I-\mathfrak{n};\mathfrak{n})\cdot(\nabla;\nabla\zeta)\cdot(I-\mathfrak{n};\mathfrak{n})\cdot\mathfrak{t}', \tag{357}$$

weil ja $\mathfrak{t}'\cdot\mathfrak{n} = 0$ ist. Nun sind, wie man leicht erkennt, sowohl $\nabla;\nabla\zeta$, wie auch $(I-\mathfrak{n};\mathfrak{n})\cdot(\nabla;\nabla\zeta)\cdot(I-\mathfrak{n};\mathfrak{n})$ symmetrische Dyaden, die letztere ist überdies planar und liegt in der zu $\mathfrak{n}$ senkrechten Ebene; bedeuten $\mathfrak{i}$ und $\mathfrak{j}$ zwei geeignet gewählte, in dieser Ebene liegende aufeinander senkrechte Einheitsvektoren, x und y die zugehörenden Koordinaten, so können wir schreiben:

$$(I-\mathfrak{n};\mathfrak{n})\cdot(\nabla;\nabla\zeta)\cdot(I-\mathfrak{n};\mathfrak{n}) = \mathfrak{i};\mathfrak{i}\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} + \mathfrak{j};\mathfrak{j}\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}. \tag{358}$$

Bezeichnen wir noch den Winkel, welchen die jeweils betrachtete Einheitstangente $\mathfrak{t}'$ mit der $\mathfrak{i}$-Richtung bildet, durch ε, so erhalten wir:

$$\mathfrak{t}'\cdot(\nabla;\nabla\zeta)\cdot\mathfrak{t}' = \cos^2\varepsilon\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} + \sin^2\varepsilon\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2} \tag{359}$$

$$\frac{d\mathfrak{t}'}{ds} = -\mathfrak{n}\frac{1}{N}\left(\cos^2\varepsilon\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} + \sin^2\varepsilon\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right) = -\mathfrak{n}\frac{1}{R}. \tag{360}$$

Für die beiden Hauptschnitte folgen die Werte:

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{N}\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}, \qquad \frac{1}{R_2} = \frac{1}{N}\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2} \tag{361}$$

also für die mittlere Krümmung:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) = \frac{1}{2N}\left(\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2}\right). \tag{362}$$

Die hier des Verständnisses halber entwickelten vektorgeometrischen Sätze finden sich schon bei Gibbs.[1]

---

[1] Gibbs, Vektoranalysis 1902, p. 419.

Kehren wir nach dieser Vorbereitung zu unserer Spannungsdyade zurück, sie lautet für elektrisch nicht leitende Substanzen nach 342):

$$\theta_\alpha = \sum_\varkappa \frac{T F_\varkappa Z'_\varkappa}{B_\varkappa} \left\{\nabla ; [\eta_\varkappa u_\varkappa \rho_\varkappa \nabla (T \mathfrak{P}_\varkappa)] + [\eta_\varkappa u_\varkappa \rho_\varkappa \nabla (T \mathfrak{P}_\varkappa)] ; \nabla - 2 I \nabla \cdot [\eta_\varkappa u_\varkappa \rho_\varkappa \nabla (T \mathfrak{P}_\varkappa)]\right\}. \tag{363}$$

Da wir T in der Grenzschicht räumlich konstant nehmen können, werden alle in dieser Formel auftretenden Größen im wesentlichen nur noch von den $\rho_\varkappa$ als Variablen abhängen, wir setzen also voraus, daß lediglich Derivationen dieser Variablen auftreten werden und ferner, daß alle Gradienten $\nabla \rho_\varkappa$ untereinander und mit $\mathfrak{n}$ parallel seien. Kämen noch Derivationen anderer Variablen ins Spiel, so gäbe das, wenn auch ihre Gradienten mit $\mathfrak{n}$ parallel angenommen werden dürften, in den folgenden allgemeinen Überlegungen gar keinen Unterschied.

Um die θ_α entsprechenden Spannungskräfte zu berechnen, müssen wir im Sinne der Bewegungsgleichung:

$$\nabla \cdot \theta_\alpha = \mathfrak{K} \tag{364}$$

bilden.

Nun hat θ_α nach 363) die allgemeine Form:

$$\theta_\alpha = \sum \{S [\nabla ; (\varsigma' \nabla \varsigma) - I \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma) + (\varsigma' \nabla \varsigma) ; \nabla - I \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma)]\} \tag{365}$$

somit

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \theta_\alpha = \sum \{ & \nabla S \cdot [\nabla ; (\varsigma' \nabla \varsigma) - I \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma) + (\varsigma' \nabla \varsigma) ; \nabla - I \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma)] \\ & + S [\nabla \cdot \nabla ; (\varsigma' \nabla \varsigma) - \nabla \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma) + \nabla \cdot [(\varsigma' \nabla \varsigma) ; \nabla] - \nabla \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma)]\}. \end{aligned} \tag{366}$$

Es ist aber:

$$\nabla \cdot \nabla ; (\varsigma' \nabla \varsigma) - \nabla \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma) = - \nabla \times \nabla \times (\varsigma' \nabla \varsigma) \tag{367}$$

ferner:

$$\nabla \times (\varsigma' \nabla \varsigma) = \nabla \varsigma' \times \nabla \varsigma = 0, \tag{368}$$

weil voraussetzungsgemäß $\nabla \varsigma' \,||\, \nabla \varsigma$.

Weiters ergibt sich:

$$\nabla \cdot [(\varsigma' \nabla \varsigma) ; \nabla] - \nabla \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma) = \nabla \cdot \nabla \times (\varsigma' \nabla \varsigma) = 0. \tag{369}$$

Nach 367) bis 369) bleibt

$$\nabla \cdot \theta_\alpha = \sum \{\nabla S \cdot [\nabla ; (\varsigma' \nabla \varsigma) - I \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma) + (\varsigma' \nabla \varsigma) ; \nabla - I \nabla \cdot (\varsigma' \nabla \varsigma)]\}. \tag{370}$$

Entwickeln wir den Klammerausdruck, so bekommt man:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \theta_\alpha = \sum \{ & \nabla S \cdot \nabla \varsigma' \nabla \varsigma + \varsigma' \nabla S \cdot \nabla ; \nabla \varsigma - \nabla S \nabla \varsigma' \cdot \nabla \varsigma - \varsigma' \nabla S \nabla \cdot \nabla \varsigma \\ & + \nabla S \cdot \nabla \varsigma \nabla \varsigma' + \varsigma' \nabla S \cdot (\nabla \varsigma) ; \nabla - \nabla S \nabla \varsigma \cdot \nabla \varsigma' - \varsigma' \nabla S \nabla \cdot \nabla \varsigma\}. \end{aligned} \tag{371}$$

Voraussetzungsgemäß ist $\nabla S \,||\, \nabla \varsigma' \,||\, \nabla \varsigma$ folglich:

$$\begin{aligned} \nabla S \cdot \nabla \varsigma' \nabla \varsigma &= \nabla S \nabla \varsigma' \cdot \nabla \varsigma \\ \nabla S \cdot \nabla \varsigma \nabla \varsigma' &= \nabla S \nabla \varsigma \cdot \nabla \cdot \varsigma', \end{aligned} \tag{372}$$

so daß wir schließlich erhalten:

$$\nabla \cdot \theta_\alpha = 2 \sum \{\varsigma' \nabla S \cdot [\nabla ; \nabla \varsigma - I \nabla \cdot \nabla \varsigma]\}. \tag{373}$$

Nach 358) hat $\nabla:\nabla\varsigma$ die Form: [1]

$$\nabla:\nabla\varsigma = \mathfrak{i}:\mathfrak{i}\frac{\partial^2\varsigma}{\partial x^2} + \mathfrak{j}:\mathfrak{j}\frac{\partial^2\varsigma}{\partial y^2} + \mathfrak{n}:\mathfrak{n}\frac{\partial^2\varsigma}{\partial z^2} \tag{374}$$

$$\text{und } I\nabla\cdot\nabla\varsigma = (\mathfrak{i}:\mathfrak{i} + \mathfrak{j}:\mathfrak{j} + \mathfrak{n}:\mathfrak{n})\left(\frac{\partial^2\varsigma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varsigma}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\varsigma}{\partial z^2}\right), \tag{375}$$

da $\nabla S \,||\, \mathfrak{n}$ ist, ergibt sich:

$$\nabla\cdot\theta_\alpha = 2\sum\left\{\varsigma' |\nabla S| \mathfrak{n}\left(\frac{\partial^2\varsigma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varsigma}{\partial y^2}\right)\right\} \tag{376}$$

$|\nabla S|$ soll die Größe ∇S bedeuten.

Nun ist aber, wenn wir $\nabla\varsigma = N\mathfrak{n}$ setzen, nach 362)

$$\left(\frac{\partial^2\varsigma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\varsigma}{\partial y^2}\right) = N\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{377}$$

$$\nabla\cdot\theta_\alpha = \mathfrak{n}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\sum\{2\varsigma' |\nabla S| N\}. \tag{378}$$

Setzen wir in 378) aus 363) die speziellen Werte ein, so bekommen wir:

$$\nabla\cdot\theta_\alpha = \mathfrak{n}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\sum_\varkappa\left\{2\,\eta_\varkappa u_\varkappa \rho_\varkappa \left|\nabla\left(\frac{T F_\varkappa Z'_\varkappa}{B_\varkappa}\right)\right| \cdot |\nabla(T\mathrm{P}_\varkappa)|\right\}. \tag{379}$$

Halten wir an dem Ansatze fest, daß nur Derivationen der $\rho_\varkappa$ in Frage kommen sollen, spezialisieren wir ihn etwa noch dahin, daß die einzelnen in 379) auftretenden Größen nur von den eigenen $\rho_\varkappa$ abhängen sollen, so können wir diese Relation auf die Form bringen:

$$\nabla\cdot\theta_\alpha = \mathfrak{n}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\sum_\varkappa F'_\varkappa\left(\frac{\partial\rho_\varkappa}{\partial z}\right)^2, \tag{380}$$

wo $F'_\varkappa$ eine durch 379) bestimmte Funktion von T, $\rho_\varkappa$ und eventuell noch von anderen in der Grenzschicht räumlich konstanten Variablen ist.

Die Formel 380) gibt uns die von den $\alpha_\varkappa$ herrührende Kraft pro Volumseinheit, integrieren wir noch diesen Ausdruck zwischen den beiden Randflächen der Grenzschicht, so erhalten wir die Oberflächenspannung pro Flächeneinheit.

Wir haben den Charakter der Oberflächenspannungen richtig wiedergegeben und müssen uns damit hier begnügen. — Eine weitere Spezialisierung hätte erst einen Sinn, wenn man nicht nur auf die Einzelheiten im Gebiete der Oberflächenspannungen, sondern auch auf die, durch die verschiedenen in unserer Formel auftretenden Größen, bedingten Zusammenhänge näher eingehen wollte. Ein solches Unternehmen würde uns aber weit über den Rahmen dieser Arbeit führen.

Wir werden jedoch noch kurz den Fall betrachten, daß auch elektrisch leitende Modifikationen ins Spiel kommen, wobei wir annehmen, daß sich $\mathfrak{e}$ im Sinne der Überlegungen des Artikels 15) in der Form

$$\mathfrak{e} = \varsigma''\nabla\varsigma \tag{381}$$

darstellen läßt.

Setzen wir noch:

$$\eta_\varkappa u_\varkappa \rho_\varkappa (\mp \nu_\varkappa \Lambda)\,\varsigma'' = \varsigma', \tag{382}$$

so erhalten wir nach 342) den von $\mathfrak{e}$ herrührenden Teil unserer Spannungsdyade θ'_α wieder in der Form:

$$\theta'_\alpha = \sum S\{\nabla:(\varsigma'\nabla\varsigma) - I\nabla\cdot(\varsigma'\nabla\varsigma) + (\varsigma'\nabla\varsigma):\nabla - I\nabla\cdot(\varsigma'\nabla\varsigma)\}. \tag{383}$$

---

[1] Vorausgesetzt wird, daß $\frac{\partial}{\partial z}\nabla\varsigma \,||\, \mathfrak{n}$ ist, daß also $\nabla\varsigma$ seine Richtung innerhalb der sehr dünnen Grenzschicht nicht ändert.

Nehmen wir an, was praktisch meist erfüllt sein wird, daß auch $\mathfrak{e} \,||\, \mathfrak{u}$ ist, so können wir wieder dieselben Schlüsse ziehen und erhalten:

$$\nabla \cdot \theta'_\alpha = \mathfrak{u}\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sum_\varkappa \left\{\mp \nu_\varkappa \Lambda q_\varkappa u_\varkappa \rho_\varkappa \left|\nabla\left(\frac{T F_\varkappa Z'_\varkappa}{B_\varkappa}\right)\right| \cdot |\mathfrak{e}|\right\}. \tag{384}$$

Es ist damit die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom elektrischen Felde natürlich und ohne jeden Zwang erklärt. Auch hier können wir nicht in Details eingehen, so verlockend es auch wäre. Es sei nur darauf hingewiesen, daß man unter Berücksichtigung des in Artikel 15) über die elektromotorische Kraft von Konzentrationsgefällen Gesagten, nicht nur lineare sondern auch kompliziertere Abhängigkeiten der Oberflächenspannung vom elektrischen Felde richtig zu deuten imstande ist.

Zum Schlusse dieses Abschnittes sei noch bemerkt, daß Jaumann die Oberflächenspannungen in formal ähnlicher Weise aus seinen »Chemischen Schlußgleichungen«, deren wichtigste Funktion die Wiedergabe der Gravitationserscheinungen ist, gewinnt. — Die so enge Verknüpfung jener beiden Erscheinungsgruppen scheint mir in mehrfacher Hinsicht bedenklich. — In erster Linie unter diesen Bedenken steht der prägnant universelle Charakter der Gravitationsgleichungen, tatsächlich verwendet Jaumann in seiner eigentlichen Gravitationstheorie[1] auch nur eine beziehungsweise zwei Gleichungen, während doch die Variablen $\alpha_\varkappa$ in ganz natürlicher Weise den einzelnen Stoffen zugeordnet werden.

Zwischen der Gravitation und anderen physikalischen Erscheinungsgruppen besteht überhaupt kein nachweisbarer Zusammenhang, man wird also derzeit gut daran tun, die Gravitationsgleichungen so reinlich als möglich von den übrigen Gleichungen zu scheiden.

Andrerseits scheint mir die enge Beziehung meiner Gleichungsgruppe VIII) zu den Dichtegleichungen, speziell zu den Diffusionsgliedern derselben sehr natürlich und von Vorteil. — Es ergibt sich hiedurch auch von selbst die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom elektrischen Felde, welche sich bei Jaumann nicht findet. — Die Abstimmung auf das Entropieprinzip kann vermöge des analogen Baues der Gleichungen in ganz ähnlicher Weise erfolgen wie bei den Dichtegleichungen. Die durch diese Abstimmung bedingten Wärmeproduktionen, welche allerdings eines eingehenden experimentellen Studiums bedürfen würden, stehen in engstem Zusammenhange mit der Diffusion.

VI. Theorie der Elastizität.

21. Die Elastizitätsgleichung und ihre Integration.

Die elastischen Erscheinungen werden bei unserer Darstellung von einer einzigen, äußerst einfach gebauten Gleichung beherrscht, welche lautet:

$$\text{VI)} \qquad \frac{d\psi}{dt} + \nabla, \mathfrak{v} \circ \psi + \psi \circ \mathfrak{v}, \nabla = 0.$$

Auch G. Jaumann[2], welcher in seiner mehrfach zitierten Arbeit eine Theorie der Elastizität gibt, benützt hiefür eine besondere Gleichung, die allerdings noch für die Erklärung der Elektrolyse und Diffusion benötigt wird; eine Kombination die ich für wenig natürlich halte. Seine Gleichung hat aber auch hievon abgesehen eine prinzipiell andere Form und die aus der Gleichung gezogenen Folgerungen lassen sich nur mühsam und gezwungen mit der Erfahrung in Übereinstimmung bringen. Die oben angeschriebene Gleichung der Elastizität ist ein erster Ansatz, der möglicherweise noch zu ergänzen sein wird, immerhin glaube ich mit ihr im wesentlichen das Richtige getroffen zu haben.

---

[1] G. Jaumann, CXXI, Abt. II*a*, p. 95.

[2] G. Jaumann, Wiener Sitzungsberichte CXX, Abt. II*a*, p. 416.

Indem wir Gleichung VI) unseren bisher behandelten Gleichungen hinzufügen, sind wir beim kompletten Gleichungssysteme angelangt. Was sich an Vernachlässigungen und Vereinfachungen gegenüber dem im zweiten Abschnitte angeschriebenen Systeme in diesen Gleichungen noch vorfindet, betrifft solche Glieder, welche entweder für die elektromagnetische Theorie bewegter Medien oder für die Theorie der Strahlungen von Bedeutung sind; beide Gebiete wurden, wie eingangs zitiert, schon in früheren Abhandlungen ausführlich untersucht und interessieren uns in dieser Arbeit nicht.

In Abschnitt II wurde auch gezeigt, daß das komplette Gleichungssystem dem Energieprinzip gehorcht; daß es auch die Deduktion des Entropieprinzips gestattet, wird im letzten Artikel dieses Abschnittes bewiesen werden.

Wir gehen nun daran, die Gleichung VI) zu integrieren, sie lautet nach 83 *b*) explizit geschrieben:

$$\frac{d\psi}{dt} + \frac{1}{2}[\nabla;\mathfrak{v}+\mathfrak{v};\nabla]\cdot\psi + \psi\cdot\frac{1}{2}[\nabla;\mathfrak{v}+\mathfrak{v};\nabla] = 0. \tag{385}$$

Wie in Artikel 5 angegeben bedeutet:

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{\partial\psi}{\partial t} + \mathfrak{v}\cdot\nabla;\psi - \frac{1}{2}(\mathrm{rot}\,\mathfrak{v})\times\psi + \frac{1}{2}\psi\times(\mathrm{rot}\,\mathfrak{v}). \tag{386}$$

Verstehen wir unter $\frac{d'\psi}{dt}$ eine spezielle Fluxion, welche durch

$$\frac{d'\psi}{dt} = \frac{\partial\psi}{\partial t} + \mathfrak{v}\cdot\nabla;\psi \tag{387}$$

gegeben ist, so folgt:

$$\frac{d'\psi}{dt} + \frac{1}{2}[\nabla;\mathfrak{v}+\mathfrak{v};\nabla]\cdot\psi + \psi\cdot\frac{1}{2}[\nabla;\mathfrak{v}+\mathfrak{v};\nabla] - \frac{1}{2}(\mathrm{rot}\,\mathfrak{v})\times\psi + \frac{1}{2}\psi\times(\mathrm{rot}\,\mathfrak{v}) = 0. \tag{388}$$

Nun ist:

$$\mathrm{rot}\,\mathfrak{v}\times I = \mathfrak{v};\nabla - \nabla;\mathfrak{v} \tag{389}$$

also

$$-\frac{1}{2}[(\mathrm{rot}\,\mathfrak{v})\times\psi - \psi\times(\mathrm{rot}\,\mathfrak{v})] = -\frac{1}{2}[(\mathfrak{v};\nabla-\nabla;\mathfrak{v})\cdot\psi - \psi\cdot(\mathfrak{v};\nabla-\nabla;\mathfrak{v})]. \tag{390}$$

Setzen wir diesen Wert in 388) ein, so erhalten wir:

$$\frac{d'\psi}{dt} + (\nabla;\mathfrak{v})\cdot\psi + \psi\cdot(\mathfrak{v};\nabla) = 0. \tag{391}$$

Wir machen nun den Ansatz:

$$\begin{aligned}\nabla;\mathfrak{v} &= \frac{d'\varphi'}{dt}\cdot(I-\varphi')^{-1}\\ \mathfrak{v};\nabla &= (I-\varphi'_c)^{-1}\cdot\frac{d'\varphi'_c}{dt}\end{aligned} \tag{392}$$

und behaupten, daß dann $(I-\varphi')\cdot(I-\varphi'_c)$ ein Integral unserer Gleichung ist. Wie wir zu den Definitionsgleichungen 392) kommen und welche Bedeutung die Dyade φ' hat, werden wir weiter unten zeigen.

Um die aufgestellte Behauptung zu beweisen, brauchen wir nur

$$\psi = (I-\varphi')\cdot(I-\varphi'_c) \tag{393}$$

mit Benützung der Relation 392) in 391) einzusetzen:

$$\frac{d'\psi}{dt} + \frac{d'\varphi'}{dt}\cdot(I-\varphi')^{-1}\cdot(I-\varphi')\cdot(I-\varphi'_c) + (I-\varphi')\cdot(I-\varphi'_c)\cdot(I-\varphi'_c)^{-1}\cdot\frac{d'\varphi'_c}{dt} = 0. \tag{394}$$

Das gibt:

$$\frac{d'\psi}{dt} = \frac{d'(I-\varphi')}{dt}\cdot(I-\varphi'_c) + (I-\varphi')\cdot\frac{d'(I-\varphi'_c)}{dt} = \frac{d'(I-\varphi')\cdot(I-\varphi'_c)}{dt} = \frac{d'\psi}{dt}. \tag{395}$$

Der Wert 393, ist also tatsächlich ein Integral unserer Gleichung. Wir wollen nun den Ansatz machen:

$$\psi = (I-\varphi')\cdot\Phi\cdot(I-\varphi'_c), \tag{396}$$

wo Φ eine ganz beliebige Dyade sein soll. In die Form 396) läßt sich, wie man unmittelbar erkennt, jede Dyade ψ bringen, man braucht nur Φ durch die Relation

$$(I-\varphi')^{-1}\cdot\psi\cdot(I-\varphi'_c)^{-1} = \Phi \tag{397}$$

geeignet zu bestimmen.

Setzen wir jetzt diesen Wert in die vorgelegte Gleichung ein, so folgt:

$$\frac{d'\psi}{dt} = \frac{d'(I-\varphi')}{dt}\cdot\Phi\cdot(I-\varphi'_c) + (I-\varphi')\cdot\Phi\cdot\frac{d'(I-\varphi'_c)}{dt} \tag{398}$$

$$\frac{d'\psi}{dt} = \frac{d'(I-\varphi')\cdot\Phi\cdot(I-\varphi'_c)}{dt} + (I-\varphi')\cdot\frac{d'\Phi}{dt}\cdot(I-\varphi'_c) \tag{399}$$

$$(I-\varphi')\cdot\frac{d'\Phi}{dt}\cdot(I-\varphi'_c) = 0. \tag{400}$$

Soll 400) immer und allgemein erfüllt sein, so muß

$$\frac{d'\Phi}{dt} = 0 \tag{401}$$

bleiben, das heißt Φ ist eine Konstante. Setzen wir zum Beispiel

$$\Phi = I, \tag{402}$$

so wird es diesen Wert auch immer beibehalten.

Wir wollen nun nachsehen, welche Bedeutung der Dyade φ zukommt. Betrachten wir einen festen elastischen Körper und in demselben einen bestimmten Punkt 0, die von 0 zu den einzelnen materiellen Punkten des Körpers gezogenen Radienvektoren bezeichnen wir durch $\mathfrak{r}$, in der Anfangslage durch $\mathfrak{r}_0$, in der Endlage durch $\mathfrak{r}_1$; wir setzen $\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_0 = \mathfrak{u}'$. — Bedeutet $\mathfrak{v}_0$ die Geschwindigkeit des Punktes 0, so ist die Geschwindigkeit irgend eines Punktes des festen Körpers gegeben durch:

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{v}_0 + \frac{d'(\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r}_0)}{dt} = \mathfrak{v}_0 + \frac{d'\mathfrak{u}'}{dt} \tag{403}$$

Daraus folgt weiter:

$$\nabla;\mathfrak{v} = \nabla;\frac{d'\mathfrak{u}'}{dt} = \nabla;\left[\frac{\partial\mathfrak{u}'}{\partial t} + \mathfrak{v}\cdot\nabla;\mathfrak{u}'\right] = \frac{\partial}{\partial t}(\nabla;\mathfrak{u}') + \mathfrak{v}\cdot\nabla;\nabla;\mathfrak{u}' + \nabla;\mathfrak{v}\cdot\nabla;\mathfrak{u}' \tag{404}$$

$$\nabla;\mathfrak{v}\cdot(I-\nabla;\mathfrak{u}') = \frac{d'}{dt}(\nabla;\mathfrak{u}') \tag{405}$$

$$\left.\begin{aligned} \nabla;\mathfrak{v} &= \frac{d'}{dt}(\nabla;\mathfrak{u}')\cdot(I-\nabla;\mathfrak{u}')^{-1} \\ \mathfrak{v};\nabla &= (I-\mathfrak{u}';\nabla)^{-1}\cdot\frac{d'}{dt}(\mathfrak{u}';\nabla). \end{aligned}\right\} \tag{406}$$

Die Relationen 406) sind mit 392) identisch, wenn wir

$$\varphi' = \nabla;\mathfrak{u}' \tag{407}$$

setzen, was wir tun wollen.

Wenn der Körper außer einer Translation, welche aus der Rechnung schon weggefallen ist und die wir somit einfach gleich Null annehmen können, noch eine Rotation um den Punkt O ausführt, so bedeuten die $\mathfrak{u}'$ noch nicht die reine elastische Verschiebung, diese wollen wir durch $\mathfrak{u}$ bezeichnen.

Ist

$$\chi = \mathfrak{i};\mathfrak{i}' + \mathfrak{j};\mathfrak{j}' + \mathfrak{k};\mathfrak{k}' \tag{408}$$

ein Versor, wobei $\mathfrak{i}, \mathfrak{j}, \mathfrak{k}$ und $\mathfrak{i}', \mathfrak{j}', \mathfrak{k}'$ je ein Orthogonalsystem von Einheitsvektoren bilden, welcher die fragliche Drehung bewirkt, so ist

$$\mathfrak{r}_1 = \chi\cdot\mathfrak{r}_0 + \mathfrak{u} \tag{409}$$

und weil

$$\chi^{-1} = \chi_c \tag{410}$$

ist, weiter

$$\mathfrak{r}_0 = \chi_c\cdot\mathfrak{r}_1 - \chi_c\cdot\mathfrak{u} \tag{411}$$

$$\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_0 = (I - \chi_c)\cdot\mathfrak{r}_1 + \chi_c\cdot\mathfrak{u} \tag{412}$$

$$\nabla;(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_0) = \nabla;\mathfrak{u}' = I - \chi + (\nabla;\mathfrak{u})\cdot\chi \tag{413}$$

also:

$$\varphi' = I - \chi + (\nabla;\mathfrak{u})\cdot\chi$$

$$\varphi'_c = I - \chi_c + \chi_c\cdot(\mathfrak{u};\nabla) \tag{414}$$

$$(I - \varphi')\cdot(I - \varphi'_c) = [\chi - (\nabla;\mathfrak{u})\cdot\chi]\cdot[\chi_c - \chi_c\cdot(\mathfrak{u};\nabla)] \tag{415}$$

und daraus, da nach 410)

$$\chi\cdot\chi_c = I \tag{416}$$

$$(I - \varphi')\cdot(I - \varphi'_c) = I - \nabla;\mathfrak{u} - \mathfrak{u};\nabla + (\nabla;\mathfrak{u})\cdot(\mathfrak{u};\nabla) = (I - \nabla;\mathfrak{u})\cdot(I - \mathfrak{u};\nabla). \tag{417}$$

Aus unserem Integral fällt somit auch eine eventuell vorhandene Rotation heraus, setzen wir:

$$\nabla;\mathfrak{u} = \varphi, \tag{418}$$

so ist:

$$\psi = (I - \varphi)\cdot(I - \varphi_c) \tag{419}$$

die endgültige Form des Integrals der Elastizitätsgleichung, wenn $\Phi = I$ genommen wird. Wir hätten den eben geführten Beweis auch direkt an die Formeln 406) knüpfen können, doch wäre das rechnerisch umständlicher gewesen. — Die durch 418) definierte Dyade φ wollen wir Deformationsdyade nennen.[1]

22. Die elastische Spannungsdyade.

Die elastische Spannungsdyade lautet nach 79)

$$\theta_\psi = \frac{T}{2}[\mathrm{P}''\cdot\psi_c + \mathrm{P}''_c\cdot\psi + \psi\cdot\mathrm{P}''_c + \psi_c\cdot\mathrm{P}''] + p_\psi I. \tag{420}$$

Wo P'' nach 53), 56) und analog zu 327) gegeben ist durch

$$\mathrm{P}'' = \frac{\partial W}{\partial \psi} - \int_{T_1}^{T} \frac{1}{T^2}\,\frac{\partial U}{\partial \psi}\,dT. \tag{421}$$

Um die Rechnung im Einzelnen durchführen zu können, bedürfen wir wieder einer Spezialannahme für U und W.

Setzen wir U und W soweit sie von ψ abhängen gleich:

$$U_\psi = \frac{1}{2}\,M\psi:\psi \tag{422}$$

$$W_\psi = \frac{1}{2}\,M'\psi:\psi, \tag{423}$$

wobei M eine beliebige positive Funktion von T und den $\rho_\varkappa$, M' eine beliebige Funktion der $\rho_\varkappa$ sein soll.

[1] Diese Definition entspricht für endliche Deformationen nicht der üblichen, siehe G. Jaumann, Wiener Berichte, CXX, Abt. II*a*, p. 418.

Dann ergibt sich:

$$P'' = M' \psi - \int_1^T \frac{1}{T^2} M \psi \, d\,T = N \psi, \tag{424}$$

wo der Wert von N durch 424) bestimmt ist und jedenfalls die Eigenschaft hat, mit zunehmender Temperatur abzunehmen.

Aus 329) folgt:

$$L_\psi = \frac{1}{2} \left[\sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial M'}{\partial \rho_\varkappa} - M' \right] \psi : \psi. \tag{425}$$

Aus dieser Relation und 328) erhalten wir:

$$p_\psi = T \frac{1}{2} \left\{ \left[\sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial M'}{\partial \rho_\varkappa} - M' \right] \psi : \psi - \int_1^T \frac{1}{T^2} \left[\sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial M}{\partial \rho_\varkappa} - M \right] \psi : \psi \, d\,T \right\} \tag{426}$$

$$p_\psi = T N' \psi : \psi, \tag{427}$$

wobei sich N' aus 426) bestimmt. — Sind M und M' lineare Funktionen der $\rho_\varkappa$, so hängt p überhaupt nicht von ψ ab. — Führen wir die gewonnenen Werte in 420) ein, so erhalten wir:

$$\theta'_\psi = T N [\psi \cdot \psi_c + \psi_c \cdot \psi] + T N' \psi : \psi \, I \tag{427}$$

und mit Benützung von 419):

$$\theta'_\psi = T \{ 2 N (I - \varphi) \cdot (I - \varphi_c) \cdot (I - \varphi) \cdot (I - \varphi_c) + I N' [(I - \varphi) \cdot (I - \varphi_c) \cdot (I - \varphi) \cdot (I - \varphi_c)]_S \}. \tag{428}$$

Handelt es sich, wie das praktisch meistens der Fall ist um kleine Deformationen, so daß man höhere Potenzen von φ vernachlässigen kann, so erhalten wir:

$$\theta'_\psi = T \{ 2 N [I - 2 (\varphi + \varphi_c)] + I N' [3 - 2 (\varphi_s + \varphi_{cs})] \}. \tag{429}$$

Können die Funktionen N und N' praktisch als räumlich konstant angenommen werden, so ergibt sich weiter:

$$\nabla \cdot \theta'_\psi = - 4 T N \nabla \cdot (\nabla ; \mathfrak{u} + \mathfrak{u} ; \nabla) - 4 T N' \nabla (\nabla \cdot \mathfrak{u}). \tag{430}$$

Nachdem

$$\nabla \cdot (\mathfrak{u} ; \nabla) = \nabla (\nabla \cdot \mathfrak{u}), \tag{431}$$

erhalten wir schließlich:

$$\nabla \cdot \theta'_\psi = - 4 T N \nabla \cdot \nabla ; \mathfrak{u} - 4 T (N + N') \nabla \nabla \cdot \mathfrak{u}. \tag{432}$$

N und N' sind die beiden unabhängigen Konstanten (Funktionen) der Elastizität.

$4 \, T N$ entspricht dem Torsionsmodul

$4 \, T \dfrac{N (3 N' + 2 N)}{N + N'}$ dem Young'schen Modul.

Die Poisson'sche Konstante ergibt sich gleich $\dfrac{N'}{2 (N + N')}$,

der Kompressionsmodul gleich $\left(N' + \dfrac{2}{3} N \right) 4 \, T$.

Da N mit steigender Temperatur sicher abnimmt und N' ebenfalls abnehmen kann, so können auch unsere Elastizitätsmoduln trotz des Faktors T mit zunehmender Temperatur abnehmen, wie es die Erfahrung verlangt.[1]

Da bei Deformationen, wenn div $\mathfrak{v}$ von Null verschieden ist, sich vermöge der Kontinuitätsgleichung (siehe Artikel 8) auch die Dichte des Körpers ändert

$$\frac{d \rho}{d t} + \rho \operatorname{div} \mathfrak{v} = 0, \tag{433}$$

[1] Die sehr naheliegende Möglichkeit impliziter Temperaturabhängigkeit vermöge der Dichtegleichungen, analog wie dies in Artikel 13) angemerkt wurde, darf auch hier nicht außer acht gelassen werden.

so werden durch die Abhängigkeit der Spannungsdyade von ρ beziehungsweise von den einzelnen $\rho_\varkappa$ auch elastische Spannungsänderungen entstehen.

Jedenfalls hängen die N und N' von den $\rho_\varkappa$ ab, außerdem aber kann natürlich p noch weitere von $\rho_\varkappa$ abhängende Glieder enthalten. Betont sei, daß nach unserer Festsetzung über den Wert der Konstanten Φ, ψ für $\varphi = 0$ gleich I und nicht etwa gleich Null wird.

In dem betrachteten Spezialfall erhalten wir also für $\varphi = 0$

$$U_\psi = \frac{1}{2}\, 3\, M \qquad W_\psi = \frac{1}{2}\, 3\, M'\,. \tag{434}$$

Da wir vorausgesetzt haben, daß M eine beliebige positive Funktion von T und den $\rho_\varkappa$ sein soll, braucht die innere Energie nicht notwendigerweise noch weitere, lediglich von T und $\rho_\varkappa$ abhängende Glieder zu besitzen.

Wir können hier den interessanten Zusammenhängen, die sich darbieten, nicht weiter nachgehen. — Erwähnt sei, daß elastische Erscheinungen in k r i s t a l l i n i s c h e n M e d i e n ohneweiters in unserer Theorie enthalten sind, wenn wir den Ansatz machen:

$$U_\psi = \psi : \Xi : \psi \qquad W_\psi = \psi : \Xi' : \psi, \tag{435}$$

wo dann Ξ eine von T und den $\rho_\varkappa$ abhängende positive symmetrische T e t r a d e und Ξ' eine nur von den $\rho_\varkappa$ abhängende symmetrische T e t r a d e bedeutet.

Gerade die Anwendung der Theorie auf Kristalle, welche sich hier ohne jede Schwierigkeit, gewissermaßen von selbst erledigt, macht der J a u m a n n'schen Darstellungsweise wieder besondere Schwierigkeiten.

Wir bemerken noch, daß nun natürlich vermöge der Relationen 53) und 56) durch $\frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}$ und $\frac{\partial W}{\partial \rho_\varkappa}$ auch die $P_\varkappa$ und durch sie im allgemeinen auch die $\vartheta_{\varkappa\lambda}$, also die Gleichgewichtsfunktionen der chemischen Statik, von den ψ abhängen werden.

Was die durch die Deformation bewirkten Wärmetönungen anbetrifft, so sind sie in dem Gliede $\theta'' : \nabla ; \mathfrak{v}$ der Wärmegleichung enthalten.

θ'' lautet, wenn wir von elektrischen und von Erscheinungen der Oberflächenspannung absehen, nach 80):

$$\theta'' = \left(U + p - \sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}\right) I + \frac{1}{2}\, T\, [\psi \cdot P''_c + \psi_c \cdot P'' + P'' \cdot \psi_c + P''_c \cdot \psi] - \frac{1}{2}\left[\frac{\partial U}{\partial \psi} \cdot \psi_c + \frac{\partial U}{\partial \psi_c} \cdot \psi + \psi \cdot \frac{\partial U}{\partial \psi_c} + \psi_c \cdot \frac{\partial U}{\partial \psi}\right]. \tag{436}$$

Wie man sieht, verschwindet die durch die beiden anisotropen Glieder bewirkte Wärmeproduktion, wenn

$$T P'' = \frac{\partial U}{\partial \psi} \tag{437}$$

ist. Nun hatten wir:

$$P'' = \frac{\partial W}{\partial \psi} - \int_1^T \frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial \psi}\, d\,T, \tag{438}$$

woraus nach 437) folgt:

$$\frac{\partial U}{\partial \psi} = T\left[\frac{\partial W}{\partial \psi} - \int_1^T \frac{1}{T^2} \frac{\partial U}{\partial \psi}\, d\,T\right] \tag{439}$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial \psi}\right) = P'' - \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \psi} = 0, \qquad 440)$$

also $\frac{\partial U}{\partial \psi}$ unabhängig von T, daher weiter:

$$P'' = \frac{\partial W}{\partial \psi} + \left(\frac{1}{T} - 1\right)\frac{\partial U}{\partial \psi} \qquad 441)$$

und daraus nach 437)

$$\frac{\partial W}{\partial \psi} = \frac{\partial U}{\partial \psi}. \qquad 442)$$

Bei unserem Ansatze 422), 423) bedeutet das: $M = M'$ und beide unabhängig von T, also auch:

$$p_\psi = \frac{1}{2}\left[\sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial M}{\partial \rho_\varkappa} - M\right]\psi:\psi = TN'\psi:\psi \qquad 443)$$

$$TP'' = TN\psi = \frac{\partial U}{\partial \psi} = M\psi. \qquad 444)$$

Das heißt, es ist in diesem Falle sowohl TN' als auch TN und somit auch θ'_ψ von T explizit unabhängig. — Da aber irgend eine Abhängigkeit (durch andere Glieder von U und W) des isotropen Druckes von der Temperatur, schon wegen der stets beobachteten Wärmeausdehnung,[1] jedenfalls vorhanden sein muß, werden unsere elastischen Konstanten, welche ihrerseits wieder von den $\rho_\varkappa$ abhängen, auch in diesem extremen Falle implizit Funktionen der Temperatur sein.

Ganz interessant sind von diesem Gesichtspunkte aus folgende Zahlen:

	Negativer Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls in Millionteln nach Wassmuth	Negativer Temperaturkoeffizient der Dichte in Millionteln (Kohlrausch)
Platin	1·07	27
Palladium	2·05	35·7
Stahl	2·64	33
Nickel	3·25	40·5
Kupfer	3·59	51·3
Gold	4·09	44·1
Silber	7·48	58·2
Aluminium	19·98	72·6
Zink	34·9	89·1

Man erkennt ferner aus 438) allgemein:

$$\frac{\partial TP''}{\partial T} = P'' - \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial \psi}, \qquad 445)$$

wenn also TP'' beziehungsweise bei unserem früheren Ansatze TN mit zunehmender Temperatur abnimmt, so ist:

$$TP'' < \frac{\partial U}{\partial \psi}. \qquad 446)$$

Ebenso folgt aus 328) und 329) allgemein:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{p}{T} - \frac{1}{T}\left[\sum_\varkappa \rho_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} - U\right]. \qquad 447)$$

[1] Hier dürften insbesondere auch die Gleichungen der Oberflächenspannung wesentlich mit heranzuziehen sein, doch würde ein näheres Eingehen auf diesen Gedanken eine eigene Arbeit erfordern.

Das heißt, wenn p mit zunehmendem T abnimmt, so muß

$$p < \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa} \frac{\partial U}{\partial \rho_{\varkappa}} - U \tag{448}$$

sein und umgekehrt.

Aus den soeben abgeleiteten Relationen erkennt man aus 436) leicht, wann eine bestimmte Deformation von positiver, wann sie von negativer Wärmetönung begleitet sein wird.

Sind die Deformationen hinreichend klein, so wird für das Vorzeichen der Wärmetönung im allgemeinen nur der isotrope Teil von θ'' maßgebend sein. — Führt man die Überlegung für diesen Fall und den Ansatz 422), 423) durch, so erkennt man, daß für negative Werte von div $\mathfrak{v}$, also für Kompression (siehe 433), nach 436) Wärmeproduktion auftreten wird, wenn:

$$T(2N + 3N') - \frac{1}{2} M - \frac{3}{2} \sum_{\varkappa} \rho_{\varkappa} \frac{\partial M}{\partial \rho_{\varkappa}} > 0. \tag{449}$$

Gelten die Relationen 446) und 448) gleichzeitig, so folgt aus ihnen für den gegebenen Spezialansatz gerade die umgekehrte Ungleichung.

Zum Schlusse dieses Artikels bemerken wir noch, daß Derivationen der Geschwindigkeit auch in anderen Gleichungen unseres Systems, so speziell in den dielektrischen und allgemein stofflichen Gleichungen auftreten, welche, wie andernorts gezeigt wurde [1], die von der Deformationsgeschwindigkeit abhängenden Zähigkeitsspannungen bewirken. — Die entsprechende irreversible Wärmeproduktion steckt in den Gliedern $-\bar{\mathfrak{s}} : \varsigma : \bar{\mathfrak{s}}$ u. s. f. der Wärmegleichung. — Eine ganz analoge Funktion hat auch das Derivationsglied der Geschwindigkeit in den Gleichungen der Oberflächenspannung.

23. Die Deduktion des Entropieprinzips aus dem kompletten Gleichungssystem.

Als Schlußstein in dieser Arbeit wollen wir jetzt ganz formal, lediglich aus der Form unserer Differentialgleichungen und den Beziehungen zwischen den einzelnen Größen ohne irgend einen Zusatz, die Entropiegleichung deduzieren. — Wir benützen die Gleichungen, wie sie in Artikel 5 gegeben sind, ohne sie hier noch einmal anzuschreiben.

Die innere Energie U hängt voraussetzungsgemäß explizit von $T, \bar{\phi}, \rho_{\varkappa}, \bar{\alpha}_{\varkappa}$ ab, im Sinne unserer früheren Überlegungen (siehe speziell Artikel 4) haben wir also die Gleichungen V, VI, VII und VIII für die Deduktion der Entropiegleichung heranzuziehen, und zwar haben wir aus denselben zunächst eine partielle Energiegleichung zu bilden, welche lautet:

$$\begin{aligned}\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt} + \frac{\partial U}{\partial \bar{\phi}} : \frac{d\bar{\phi}}{dt} + \sum_{\varkappa} \frac{\partial U}{\partial \rho_{\varkappa}} \frac{d\rho_{\varkappa}}{dt} + \sum_{\varkappa} \frac{\partial U}{\partial \bar{\alpha}_{\varkappa}} : \frac{d\bar{\alpha}_{\varkappa}}{dt} + \frac{T}{2}\frac{\partial}{\partial t}\left[\mathfrak{e} \cdot \frac{\partial \bar{\varepsilon}_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{e} + \mathfrak{m} \cdot \frac{\partial \bar{\mu}_0}{\partial T} \cdot \mathfrak{m}\right] + \\ + U \operatorname{div} \mathfrak{v} + \theta' : \nabla ; \mathfrak{v} + T\Big\{\sum_{\varkappa} \mathrm{P}_{\varkappa} \operatorname{div}(H_{\varkappa} \bar{\gamma}_{\varkappa r} + H'_{\varkappa} \bar{\xi}_{\varkappa r}) + \sum_{\varkappa} \mathrm{P}'_{\varkappa} : \nabla \times [\gamma_{\varkappa}(H_{\varkappa} \bar{\gamma}_{\varkappa r} + H'_{\varkappa} \bar{\xi}_{\varkappa r})] + \\ + \operatorname{div} \mathfrak{W}\Big\} - \Big\{\mathfrak{e} \cdot \bar{\gamma}_0 \cdot \mathfrak{e} + \bar{\mathfrak{s}} : \varsigma : \bar{\mathfrak{s}} + \bar{\mu} : \varsigma' : \bar{\mu} + \sum_{\varkappa} (\bar{\gamma}_{\varkappa} : \nu_{\varkappa} : \bar{\gamma}_{\varkappa} + \bar{\xi}_{\varkappa} : \nu'_{\varkappa} : \bar{\xi}_{\varkappa})\Big\} = 0\,.\end{aligned} \tag{450}$$

Diese partielle Energiegleichung haben wir mit T durchzudividieren und dann von ihr die beziehungsweise mit $\mathrm{P}'' :, \mathrm{P}_{\varkappa}, \mathrm{P}'_{\varkappa} :$ multiplizierten Gleichungen VI), VII) und VIII) zu subtrahieren, wodurch wir erhalten:

---

[1] E. Lohr, Wiener Berichte CXXII, Abt. II *a*, p. 1505.

$$\frac{1}{T}\left[\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt}+\left(\frac{\partial U}{\partial \psi}-T\mathrm{P}''\right):\frac{d\psi}{dt}+\sum_{\varkappa}\left(\frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}-T\mathrm{P}_\varkappa\right)\frac{d\rho_\varkappa}{dt}+\sum_{\varkappa}\left(\frac{\partial U}{\partial \bar{\alpha}_\varkappa}-T\mathrm{P}'_\varkappa\right):\frac{d\bar{\alpha}_\varkappa}{dt}\right]+$$

$$\frac{1}{T}\left(U+p-T\sum_{\varkappa}\rho_\varkappa \mathrm{P}_\varkappa\right)\operatorname{div}\mathfrak{v}+\frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{1}{2}\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}+\frac{1}{2}\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right]+\operatorname{div}\mathfrak{W}-\frac{1}{T}\Big\{\mathfrak{e}\cdot\gamma_0\cdot\mathfrak{e}+\bar{\varepsilon}:\varsigma:\bar{\varepsilon}+$$

$$+\bar{\mu}:\varsigma':\bar{\mu}+\sum_{\varkappa}(\bar{\gamma}_\varkappa:\nu_\varkappa:\bar{\gamma}_\varkappa+\bar{\xi}_\varkappa:\nu'_\varkappa:\bar{\xi}_\varkappa)+T\sum_{\varkappa}\mathrm{P}_\varkappa\left[\pm P_{\varkappa\lambda}(\vartheta_{\varkappa\lambda}\rho_\varkappa\rho_\lambda-\rho_{\varkappa\lambda})\right]+T\sum_{\varkappa}\mathrm{P}'_\varkappa:B_\varkappa\,\bar{\alpha}_\varkappa\Big\}=0. \qquad 451)$$

Da die $\mathrm{P}_\varkappa$, $\mathrm{P}'_\varkappa$, P'' durch die Relationen 53) und 56), p durch die Relation 65) bestimmt werden, folgt nach den Erörterungen des Artikels 4:

$$\frac{1}{T}\left[\frac{\partial U}{\partial T}\frac{dT}{dt}+\left(\frac{\partial U}{d\psi}-T\mathrm{P}''\right):\frac{d\psi}{\partial t}+\sum_{\varkappa}\left(\frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa}-T\mathrm{P}_\varkappa\right)\frac{d\rho_\varkappa}{dt}+\sum_{\varkappa}\left(\frac{\partial U}{\partial \bar{\alpha}_\varkappa}-T\mathrm{P}'_\varkappa\right):\frac{d\bar{\alpha}_\varkappa}{dt}\right]=\frac{dS'}{dt} \qquad 452)$$

und

$$U+p-T\sum_{\varkappa}\rho_\varkappa \mathrm{P}_\varkappa=TS'. \qquad 453)$$

Wobei S', wie die Größen, aus denen es sich zusammensetzt, eine eindeutige Funktion der Zustandsvariablen T, ψ, $\rho_\varkappa$, $\bar{\alpha}_\varkappa$ sein wird, welche, solange $\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}$ positiv ist, was immer der Fall sein wird, mit zunehmender Temperatur zunimmt. Auch

$$\frac{1}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right)$$

ist eine eindeutige Funktion des Zustandes, welche, nach den Erörterungen des Artikels 13 ebenfalls mit steigender Temperatur zunimmt.

Der in der geschweiften Klammer stehende Ausdruck ist nach unseren Festsetzungen über die Materialkonstanten (Materialfunktionen) in Artikel 5, ferner nach den ausführlichen Untersuchungen über den Ausdruck

$$\sum_{\varkappa}\mathrm{P}_\varkappa\left[\pm P_{\varkappa\lambda}(\vartheta_{\varkappa\lambda}\rho_\varkappa\rho_\lambda-\rho_{\varkappa\lambda})\right]$$

in Artikel 9 und den Festsetzungen bezüglich des Gliedes

$$\sum_{\varkappa}\mathrm{P}'_\varkappa:B_\varkappa\,\bar{\alpha}_\varkappa$$

in Artikel 18 und 19 stets positiv, wir wollen ihn etwa mit $\mathfrak{J}^2$ bezeichnen.

Setzen wir noch

$$S'+\frac{1}{2}\left(\mathfrak{e}\cdot\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{e}+\mathfrak{m}\cdot\frac{\partial \mu_0}{\partial T}\cdot\mathfrak{m}\right)=S \qquad 454)$$

$$\mathfrak{W}=\mathfrak{S}, \qquad 455)$$

so schreibt sich 451) in der Form:

$$\frac{\partial S}{\partial t}+\operatorname{div}\mathfrak{S}-\frac{\mathfrak{J}^2}{T}=0. \qquad 456)$$

Damit haben wir die Entropiegleichung aus unserem Systeme reinlich und ohne irgendwelche Zusatzannahmen deduziert.

S ist eine eindeutige Funktion des Zustandes, welche mit zunehmender Temperatur zunimmt, die Geschwindigkeit nicht enthält, deren Raumintegral vermöge 456) nur wachsen kann und, da $\mathfrak{J}^2$ bei den in der Natur vor sich gehenden Prozessen niemals exakt gleich Null ist, auch tatsächlich wächst. — Damit

sind alle Bedingungen erfüllt, welche wir in Artikel 2 für die Entropiefunktion aufstellen mußten und aufgestellt haben.

$\mathfrak{S} = \mathfrak{W}$ ist der gesamte Entropiefluß.

Gleichung 456) entspricht also vollkommen der geforderten Differentialform des Entropieprinzips.

VII. Bemerkungen zur Strahlungsemission und Gravitation vom Standpunkte des Entropieprinzips.

24. Strahlungsemission.

Wie schon in Artikel 5 betont wurde, beherrscht das dieser Arbeit zugrundeliegende Gleichungssystem die Strahlungsemission nicht und es wird noch eines großen Schrittes und grundlegender neuer Gedanken bedürfen, um der Jaumann'schen Theorie auch dieses hochwichtige Gebiet aufzuschließen. — Wohl hat Jaumann gezeigt, daß aus seiner Theorie, unter gewissen Voraussetzungen, eine Strahlungsemission im Prinzip folgt, von der Beherrschung ihrer Gesetze ist die Theorie aber noch weit entfernt.

Es kann natürlich nicht meine Absicht sein, mit den folgenden Bemerkungen eine wirkliche Lösung des Problems herbeizuführen; ich möchte nur in ganz allgemeinen Umrissen andeuten, daß die Strahlungsemission nicht nur überhaupt im Bereiche der Theorie liegt, sondern, daß sie sich prinzipiell auch mit der Differentialform des Entropieprinzips, wie es in dieser Arbeit vorgetragen wurde, in Einklang bringen läßt.

Nehmen wir zunächst an, was den üblichen Ansätzen vollständig korrespondiert, daß eine oder mehrere schwingungsfähige Variable durch irgendwelche Ursachen in einen Schwingungszustand geraten, dann läßt sich das Emissionsproblem, allgemein gefaßt, dahin präzisieren, daß diese Schwingungen auf Kosten irgend welcher Energievorräte, speziell bei der Temperaturstrahlung auf Kosten der Wärme, dauernd verstärkt, daß sie negativ gedämpft werden müssen. — Diese geforderte negative Dämpfung kann auf sehr verschiedene Weise zustandekommen, insbesondere haben wir zu unterscheiden zwischen Dämpfung, im homogenen und im inhomogenen Felde, im ersten Falle werden die Verwandlungsglieder, im zweiten die Derivationsglieder die entscheidende Rolle spielen.

Der nächstliegende Ansatz, welcher sich auch bei Jaumann findet, läßt einfach die bekannten Absorptionsgrößen der Strahlung, also ς, ς', $y_{\varkappa}$, $y'_{\varkappa}$ negativ werden, was selbstverständlich eine negative Dämpfung, und zwar auf Kosten der Wärme, zur Folge hat. — Dieser Ansatz verträgt sich aber zunächst mit der Differentialform des Entropieprinzips ganz und gar nicht, da wir ja voraussetzen mußten, daß die Glieder $\mathfrak{z} : \varsigma : \mathfrak{z}$ usw. der Wärmegleichung stets positiv bleiben. — Man könnte dieser Schwierigkeit dadurch zu begegnen suchen, daß man sich darauf einrichtet, auch die dielektrischen und allgemein stofflichen Gleichungen in ihrer Gesamtheit für die Deduktion der Entropiegleichung mit heranzuziehen. Ein solcher Versuch dürfte aber schon wegen der äußerst engen Koppelung dieser Gleichungen an die elektromagnetischen, auf sehr große Schwierigkeiten stoßen. — So radikal brauchen wir aber auch gar nicht vorzugehen. — Es wurde schon in Artikel 5 betont, daß es sicherlich auch für einen chemisch homogenen Stoff mehrere stoffliche Gleichungspaare gibt. — Nehmen wir an, um den Gedankengang an einem besonders einfachen Beispiele klarzulegen, es gäbe in jeder einem chemisch homogenen Stoffe zugehörigen Gleichungsgruppe neben den vollständigen Gleichungen auch noch solche, bei denen die meisten Materialkonstanten den Wert Null haben, so daß etwa nur das Fluxionsglied, das Absorptionsglied und das Schwingungsglied übrig bleiben und koppeln wir diese Gleichungen an die vollständigen durch neue Verwandlungsglieder. Die ganze so entstehende, formal analoge Gleichungsschar können wir nun ohneweiters zur Deduktion des Entropieprinzips mit heranziehen. — Die stofflichen Gleichungen zerfallen damit in zwei Untergruppen, welche wir etwa so anschreiben können:

$$\text{IV}\,a)\quad g_\varkappa \frac{d\bar{\eta}_\varkappa}{dt} + y_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + z_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa + T\,Y_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + T\,Y'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa + \text{andere Glieder} = 0$$

$$g'_\varkappa \frac{d\bar{\xi}_\varkappa}{dt} + y'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa - z_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + T\,Z_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + T\,Z'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa + \text{andere Glieder} = 0$$

$$\text{IV}\,b)\quad \frac{d\bar{\beta}_\varkappa}{dt} + C_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + D_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa + V_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + V'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa = 0$$

$$\frac{d\bar{\beta}'_\varkappa}{dt} + C'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa - D'_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + W_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + W'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa = 0.$$

Da jetzt die innere Energie U auch von den $\bar{\beta}_\varkappa$, $\bar{\beta}'_\varkappa$ abhängen soll, werden bei der Bildung der Energiegleichung die Gleichungen IV b) mit $\frac{\partial U}{\partial \bar{\beta}_\varkappa}$: beziehungsweise mit $\frac{\partial U}{\partial \bar{\beta}'_\varkappa}$: multipliziert und zu den übrigen addiert. Die Fluxionsglieder treten dann in $\frac{dU}{dt}$ ein, die übrigen Glieder der Gleichungen IV b), sowie die aus den Gleichungen IV a) stammenden neuen Glieder:

$$T[\bar{\eta}_\varkappa : Y_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + \bar{\eta}_\varkappa : Y'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa + \bar{\xi}_\varkappa : Z_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + \bar{\xi}_\varkappa : Z'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa]$$

werden energetisch durch entsprechende negative Glieder in der Wärmegleichung kompensiert.

Bei der Deduktion des Entropieprinzips heben sich bei der Bildung der partiellen Energiegleichung zunächst die aus IV b) stammenden Glieder von der Form $\frac{\partial U}{\partial \bar{\beta}_\varkappa} : C_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa$ u. s. f. gegen die entsprechenden negativen der Wärmegleichung weg.

Nun haben wir noch die Gleichungen IV b) mit den ihnen zugehörenden P-Funktionen, nennen wir sie $\mathrm{P}'''_\varkappa$: beziehungsweise $\mathrm{P}''''_\varkappa$:, zu multiplizieren und sie dann von der partiellen Energiegleichung zu subtrahieren. — Für die Fluxionsglieder wird, wenn $\mathrm{P}'''_\varkappa$ und $\mathrm{P}''''_\varkappa$ in der üblichen Weise bestimmt wird, alles in Ordnung sein. — Nehmen wir an, daß $\mathrm{P}'''_\varkappa$ und $\mathrm{P}''''_\varkappa$ in Analogie zu P'' [siehe 422), 423) und 424)] die Form haben:

$$\mathrm{P}'''_\varkappa = A_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa$$
$$\mathrm{P}''''_\varkappa = A'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa \qquad 457)$$

Die in der Entropiegleichung übrigbleibenden neuen Glieder lauten dann:

$$-\frac{\mathfrak{Z}'^2}{T} = -\sum_\varkappa \Big\{ \bar{\eta}_\varkappa : Y_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + \bar{\eta}_\varkappa : Y'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa + \bar{\xi}_\varkappa : Z_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + \bar{\xi}_\varkappa : Z'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa + A_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa : C_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + A_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa : D_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa + A_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa : V_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa +$$
$$+ A_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa : V'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa + A'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa : C'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa - A'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa : D'_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa + A'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa : W_\varkappa \bar{\eta}_\varkappa + A'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa : W'_\varkappa \bar{\xi}_\varkappa \Big\}. \qquad 458)$$

Wir fordern folgende Konstantenbeziehungen:

$$Y_\varkappa = -A_\varkappa V_\varkappa \quad ; \quad Y'_\varkappa = -A'_\varkappa W_\varkappa \quad ; \quad Z_\varkappa = -A_\varkappa V'_\varkappa \quad ; \quad Z'_\varkappa = -A'_\varkappa W'_\varkappa$$
$$A_\varkappa D_\varkappa = A'_\varkappa D'_\varkappa \quad ; \quad A_\varkappa C_\varkappa > 0 \quad ; \quad A'_\varkappa C'_\varkappa > 0. \qquad 459)$$

Dann reduziert sich der Ausdruck in der geschweiften Klammer auf:

$$-\frac{\mathfrak{Z}'^2}{T} = -\sum_\varkappa \{ A_\varkappa C_\varkappa \bar{\beta}_\varkappa : \bar{\beta}_\varkappa + A'_\varkappa C'_\varkappa \bar{\beta}'_\varkappa : \bar{\beta}'_\varkappa \}. \qquad 460)$$

Nach den Festsetzungen 459) ist, wie es wegen des Entropieprinzips sein soll, $\mathfrak{Z}'^2$ sicher positiv auch dann, wenn $C_\varkappa$, $C'_\varkappa$ negativ werden, wenn nur $A_\varkappa$ mit $C_\varkappa$ und $A'_\varkappa$ mit $C'_\varkappa$ gleichzeitig durch Null geht, eine Forderung, welche durch geeignete Verfügung über die Konstanten erfüllbar ist.

Die Größen $C_\varkappa$, $C'_\varkappa$ in den Gleichungen IV b) entsprechen aber formal den Absorptionskonstanten $y_\varkappa$, $y'_\varkappa$ in den Gleichungen IV a) und bewirken, wenn sie negative Werte haben, eine Transformation von Wärme in stoffliche Energie.

Damit ist nachgewiesen, daß die aufgetauchte Schwierigkeit jedenfalls hebbar, daß Strahlungsemission und Differentialform des Entropieprinzips sich aufeinander im Prinzip restlos abstimmen lassen.

Einfach und leicht übersehbar sind die tatsächlich eintretenden Erscheinungen wegen der Verkoppelung der Gleichungen IV *a)* und IV *b)* keineswegs; eine ausführliche Durchrechnung können wir uns hier aber umsomehr ersparen, als der ganze Ansatz nichts weiter sein sollte, wie ein Beispiel, um die prinzipielle Gangbarkeit des angedeuteten Weges zu demonstrieren.

Haben wir somit die Zulässigkeit einer negativen Dämpfung überhaupt erkannt, so bleibt doch die Frage nach der Form dieser Dämpfungsfunktion noch vollständig offen. — Wir wissen, daß eine Substanz befähigt ist, bei einer gegebenen Temperatur, einesteils Strahlen von höherer Intensität zu absorbieren, andernteils solche von geringerer Intensität zu emittieren. Diese Tatsache legt den Schluß nahe, daß die Dämpfungsfunktion K im wesentlichen die Form haben muß:

$$K = -F(T) + f(\mathfrak{A}^2) \tag{461}$$

wo $F(T)$ eine mit T zunehmende Funktion der Temperatur und $f(\mathfrak{A}^2)$ eine mit der Intensität der Strahlung, die wir durch $\mathfrak{A}^2$ symbolisieren, zunehmende Funktion ist. Wird $F(T)$ größer wie $f(\mathfrak{A}^2)$, so tritt Emission, im umgekehrten Falle Absorption ein.

In einem nach außen vollkommen abgeschlossenen Hohlraum von gleichförmiger, konstanter Temperatur muß sich nach 461) schließlich ein gleichförmiger Schwingungszustand einstellen, welcher durch

$$F(T) = f(\mathfrak{A}^2) \tag{462}$$

gegeben ist. — Man könnte diese Gedanken noch weiter verfolgen, könnte für F und f bestimmte Ansätze machen, wobei zu beachten wäre, daß die Dämpfungsfunktion selbstverständlich auch von der Schwingungszahl abhängen muß. — Ich will mich jedoch hier mit den gegebenen allgemeinen Bemerkungen begnügen, da ja eine wirklich befriedigende Lösung nur von einer geeigneten Ausgestaltung des ganzen Gleichungssystems zu erhoffen ist.

Die Form unserer Gleichungen gestattet aber, und darüber wollen wir hier noch ein paar Worte sagen, nicht nur eine Emission im homogenen Temperaturfelde, wie sie hier besprochen wurde und den allgemeinen Anschauungen im wesentlichen entspricht, sondern auch eine Emission im inhomogenen Temperaturfelde, also vermöge des Temperaturgefälles.

Wir haben in der elektrischen Gleichung das Glied stehen $f_1 \gamma_0 \nabla T \times \mathfrak{m}$, man überschlägt leicht, daß dieses Glied, wenn $f_1 \gamma_0$ einen negativen Wert hat, eine negative Dämpfung bewirkt für Strahlen, welche von Stellen höherer Temperatur nach solchen tieferer Temperatur verlaufen.

Nun steckt aber in dem Gliede einerseits die metallische Leitfähigkeit γ_0, was unerwünscht ist, andrerseits sind Größe und Vorzeichen von f_1 durch den Ettingshausen-Nernst-Effekt gebunden. Wir können nun aber ohneweiters in die magnetische Gleichung ein Glied von der Form

$$X \nabla T \cdot \zeta$$

einsetzen, welches wir durch $T \operatorname{div} (X \zeta . \mathfrak{m})$ in der Wärmegleichung energetisch kompensieren, wobei sich der neue Energiefluß:

$$T X \zeta \cdot \mathfrak{m}$$

und ein neuer die Strahlung begleitender Entropiefluß

$$X \zeta \cdot \mathfrak{m}$$

ergibt. — Das neue Glied ist somit sowohl mit dem Energieprinzip, wie mit dem Entropieprinzip verträglich.

Für hinreichend langsam verlaufende Vorgänge, also für die Elektrodynamik, können wir, wie wir es immer getan haben, im allgemeinen $\zeta = 0$ setzen.[1]

---

[1] Als Ausnahmefall vergleiche zum Beispiel Artikel 15, Gleichung 296).

Für hohe Schwingungszahlen, und gerade für solche soll es ja wirksam werden, nimmt ζ merkliche Werte an. Die Konstante X haben wir jetzt vollständig in der Hand, bei entsprechender Verfügung über dieselbe tritt im inhomogenen Temperaturfelde negative Dämpfung ein. Da ζ nach 72) die Summe einer großen Anzahl von Gliedern darstellt, können wir auch X durch den einzelnen Gliedern zugehörige $X_\varkappa$ ersetzen, welche natürlich, als sogenannte Materialkonstante, ihrerseits wieder Funktionen der Zustandsvariablen sein können, wodurch unser Ansatz eine sehr weitgehende Anpassungsfähigkeit erlangt.

Sehr wichtig ist ferner,[1] daß gerade die Funktion ζ die Dispersionserscheinungen beherrscht und unter anderem auch die selektive Absorption der Substanzen in der Umgebung ihrer Eigenschwingungen sicherstellt; es folgt daher aus unserem Ansatze ohneweiters, daß ein Körper jene Strahlen, welche er stark absorbiert, unter geänderten Verhältnissen auch besonders stark emittieren wird, somit die selektive Emission. Es ist vielleicht die Vermutung gestattet, daß diese ganz neuartige Emission bei der Entstehung der Linienspektra eine Rolle spielt.

Als sehr interessantes Ergebnis unseres zweiten Ansatzes wollen wir die Auffindung eines Entropieflusses der Strahlung festhalten.

Für den bei der Transversalstrahlung wesentlich in Betracht kommenden Energiefluß haben wir nach 110) und nach den Überlegungen der oben zitierten Arbeit mit Berücksichtigung des neuen Gliedes:

$$\mathfrak{S}' = c_0\, \mathfrak{e} \times \mathfrak{m} + \zeta \cdot \mathfrak{m} + T f_1\, (\mathfrak{m} \times \mathfrak{e}) \cdot \gamma_0 + T X \zeta \cdot \mathfrak{m}, \tag{463}$$

diesen Energiefluß begleitet ein gleichgerichteter Entropiefluß, welcher durch:

$$\mathfrak{S}' = - f_1\, (\mathfrak{e} \times \mathfrak{m}) \cdot \gamma_0 + X \zeta \cdot \mathfrak{m} \tag{464}$$

gegeben ist.

Es wäre nicht schwer, in formal analoger Weise noch andere ähnliche Glieder einzufügen, vor allem noch solche, welche die Emission von Longitudinalstrahlen bewirken würden.

Interessant ist, daß man im Rahmen unseres zweiten Ansatzes auch über die Lumineszenzerscheinungen Rechenschaft geben kann, indem man die neuen Glieder nicht nur mit der Wärmegleichung, sondern zum Beispiel auch noch mit den Dichtegleichungen verkoppelt. Dies kann etwa in folgender Weise geschehen:

$$\sum_\varkappa X'_\varkappa \nabla (T \mathrm{P}_\varkappa) \cdot \zeta \text{ in der magnetischen Gleichung,}$$

$$\sum_\varkappa T \mathrm{P}_\varkappa \operatorname{div} (X'_\varkappa \zeta \cdot \mathfrak{m}) - \sum_\varkappa \frac{\partial U}{\partial \rho_\varkappa} \operatorname{div} (X'_\varkappa \zeta \cdot \mathfrak{m}) \text{ in der Wärmegleichung,}$$

$$\operatorname{div} (X'_\varkappa \zeta \cdot \mathfrak{m}) \text{ in den Dichtegleichungen.}$$

Durch das Auftreten einer neuen Divergenz in diesen Gleichungen wird, was von großer Wichtigkeit ist, das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes nicht gestört.

Diese Ergänzungen geben bei Bildung der Energiegleichung die Divergenz des Energieflusses:

$$\operatorname{div} \cdot \left[\sum_\varkappa (T \mathrm{P}_\varkappa X'_\varkappa \zeta \cdot \mathfrak{m}) \right],$$

bei Bildung der Entropiegleichung heben sich die neuen Glieder gegenseitig auf.

Es wäre selbstredend wieder natürlicher, die $X'_\varkappa$ in die Funktion ζ hineinzuziehen, was keiner Schwierigkeit begegnet; wir haben uns hier, wo es sich ja nur um das Prinzip handelt, lediglich die Schreibarbeit erleichtern wollen.

---

[1] E. Lohr, Wiener Berichte CXXI, Abt. II *a*, p. 649.

Ich glaube in diesem Artikel gezeigt zu haben, daß, wenn die Theorie auch die Strahlungsemission heute noch nicht beherrscht, ihr dieses Problem doch im allgemeinen und speziell vom Standpunkte des Entropiesatzes keine prinzipiellen Schwierigkeiten bereitet.

Vielleicht bietet auch die Leichtigkeit und Eleganz, mit der sich hier die Differentialformen des Energieprinzips und des Entropieprinzips heuristisch verwerten ließen, eine gewisse Anregung, die angedeuteten Wege weiter zu verfolgen.

25. Gravitation.

Im Gegensatze zur Strahlungsemission werden die Erscheinungen der Gravitation gerade von der Jaumann'schen Theorie in weitestgehender Weise beherrscht und es war G. Jaumann[1] überhaupt der erste, welcher ein brauchbares Nahewirkungsgesetz der Gravitation aufstellte. Wenn ich die Gravitationsgleichung aus dem in dieser Arbeit behandelten Gleichungssysteme wegließ, so geschah dies in erster Linie wegen des eigentümlichen, wohl noch nicht ganz geklärten Verhältnisses dieser Gleichung zum Entropieprinzip.

Die Gleichung lautet in der einfachsten von G. Jaumann in seiner Gravitationstheorie verwendeten Form:

$$\rho \varkappa \frac{d\chi}{dt} + \beta \chi \operatorname{div} \rho \mathfrak{v} + \varkappa \rho = \operatorname{div} u \nabla \chi, \tag{465}$$

welche Gleichung er später durch die beiden Gleichungen ersetzte:

$$\begin{aligned} \rho \varkappa \frac{d\chi}{dt} + \beta \chi \operatorname{div} \rho \mathfrak{v} + \varkappa \rho &= \operatorname{div} u \nabla \chi \\ \rho \varkappa' \frac{d\chi'}{dt} + \beta' \chi' \operatorname{div} \rho \mathfrak{v} - \varkappa' \rho &= \operatorname{div} u' \nabla \chi'. \end{aligned} \tag{466}$$

Die hier verwendeten Bezeichnungen sind im allgemeinen unabhängig von den von uns in den früheren Abschnitten benützten. — Es bedeuten: χ und χ' physikalische Variable, welche wir Gravitationspotentiale nennen können; ρ die Dichte, $\mathfrak{v}$ die Geschwindigkeit, die übrigen Größen sind positive Konstante beziehungsweise Funktionen.

Die energetische Kompensation der Derivationsglieder der Geschwindigkeit erfolgt durch ein Glied $\rho \nabla (\beta \chi + \beta' \chi')$ in der Bewegungsgleichung, die rechtsstehenden Divergenzen bestimmen den Energiefluß der Gravitation, welcher für die Theorie von größter Wichtigkeit ist (energetische Stabilität des Sonnensystems), aus den Fluxionsgliedern entstehen unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kontinuitätsgleichung körperliche Fluxionen der Gravitationsenergie, die Glieder $\varkappa \rho$ und $-\varkappa' \rho$ endlich werden durch ein Glied $-(\varkappa - \varkappa') \rho$ der Wärmegleichung aufgehoben.

Dieses eine, in der Wärmegleichung auftretende Glied müssen wir also beim Entropiesatz jedenfalls in Rechnung ziehen, auch wenn wir, was sicherlich erlaubt, vielleicht sogar wahrscheinlich ist, annehmen, daß U nicht von χ und χ' abhängt, daß wir also die Gravitationsgleichungen selbst zur Deduktion des Entropieprinzipes nicht heranzuziehen haben.

Nun bestimmt das Glied $\varkappa \rho$ Gravitationsanziehungen, das Glied $-\varkappa' \rho$ Gravitationsabstoßungen, die tatsächlich beobachteten Gravitationsanziehungen zeigen, daß für die ponderablen Körper $\varkappa > \varkappa'$ ist.

Unter dieser Voraussetzung wird das Glied $-(\varkappa - \varkappa') \rho$ der Wärmegleichung sicher stets negativ bleiben und bedeutet spontane, relativ sehr kleine Wärmeproduktionen auf Kosten der Gravitationsenergie, fügt sich demnach der Differentialform des Entropieprinzips vollkommen.

Der Weltäther (im Jaumann'schen Sinne) soll entweder exakt imponderabel, also $\varkappa = \varkappa'$ sein oder aber er soll äußerst geringe Gravitationsabstoßungen bedingen, somit $\varkappa' > \varkappa$. Erst die letztere Annahme

[1] G. Jaumann, Wiener Berichte CXX, Abt. II *a*, 1911, p. 434 und CXXI, Abt. II *a*, 1912, p. 95.

man vergleiche hierüber das letzte Kapitel der oben zitierten Arbeit G. Jaumann's, gestattet es, einen bestimmten Weltraum in jeder Hinsicht, insbesondere energetisch, nach außen abzuschließen.

Das bedeutet aber gleichzeitig, daß im Weltäther spontane Abkühlungen auftreten, daß dort das Glied $-(\varkappa-\varkappa')\rho$ positiv wird, wodurch die Deduktion des Entropieprinzips allein aus der Form der Gleichungen, ohne Voraussetzungen über die Größen der in Frage kommenden Variablen, jedenfalls ausgeschlossen erscheint.

Tatsächlich ist, wie man unmittelbar erkennt, und zwar unabhängig von den über $\varkappa$ und $\varkappa'$ gemachten Annahmen, die aus der Jaumann'schen Gravitationstheorie gefolgerte dauernde energetische Stabilisierung des Sonnensystems, wobei doch jedenfalls der Reibungswiderstand des Weltäthers von den Planeten bei ihrer Bewegung überwunden werden muß, undenkbar, ohne daß das Entropieprinzip irgendwo in der Welt durchbrochen wird.

Die Frage steht also so: unbegrenzte Stabilität oder allgemeinste Gültigkeit des Entropieprinzips, eines von beiden muß aufgegeben werden. Würde es uns gelingen, die Gleichungen so abzuändern, daß das Entropieprinzip überall in Geltung bleibt, so dürfen wir sicherlich nicht erwarten, daß dann aus einem solchen Gleichungssysteme wieder eine vollständige dauernde Stabilisierung des Sonnensystems folge.

Ich glaube, wir können uns hier mit der präzisen Aussage zufrieden geben, daß das Entropieprinzip, und zwar in seiner Differentialform, innerhalb der einzelnen Weltkörper exakt richtig ist. Was im Weltäther geschieht, wollen wir derzeit dahingestellt sein lassen.

Es erübrigt nur noch die Bemerkung, daß die Gleichungen (466), da sie Derivationen zweiter Ordnung enthalten, im Jaumann'schen Sinne noch nicht die eigentlichen Naturgesetze sein können, tatsächlich gewinnt sie Jaumann unter Zuziehung weiterer Gleichungen durch einen Eliminationsprozeß. Es wäre mir, mit Rücksicht auf die schon einmal betonte universelle Natur der Gravitationserscheinungen, am sympathischesten, die Gravitationsgleichungen nicht noch enger an die vorhandenen Gleichungsgruppen zu koppeln, sondern die beiden Gleichungen 466) einfach durch zwei Gleichungspaare zu ersetzen, aus welchen die bewährten Gravitationsgleichungen folgen. Vielleicht wäre es auf diesem Wege auch möglich, die in der Jaumann'schen Gravitationstheorie noch vorhandenen Detailschwierigkeiten zu lösen. Es kann natürlich nicht meine Aufgabe sein, diesem Problem, welches zu dem Entropieprinzip in keiner unmittelbaren Beziehung steht, hier weiter nachzugehen.

Schlußwort.

Der Grundgedanke, welcher mich zu der vorliegenden Arbeit veranlaßt und während derselben stets geleitet hat, ist die Forderung der Differentialform des Entropieprinzips. — Wie ein geschlossenes Gleichungssystem, lediglich vermöge seiner Form und ohne weitere Zusätze, die Deduktion der Differentialform des Energieprinzips gestatten muß, genau so sollte aus ihm auch die Differentialform des Entropieprinzips folgen.

Nachdem ich im ersten Abschnitte die allgemeinen Grundlagen, den Weg, der zu dem angestrebten Ziele führen sollte, festgelegt hatte, wobei ich naturgemäß gezwungen war, manches Altbekannte in etwas geändertem Gewande zu wiederholen, mußte ich den weiteren Untersuchungen ein bestimmtes geschlossenes Gleichungssystem zugrundelegen. Es gibt aber derzeit nur ein, für den hier verfolgten Zweck, hinreichend weit ausgebautes Gleichungssystem und das ist jenes der Jaumann'schen Theorie. — Auch dieses Gleichungssystem mußte aber noch mannigfach und teilweise recht einschneidend abgeändert werden, wobei die Forderung der Differentialform des Entropiesatzes als heuristisches Prinzip diente. Die Abänderungen, zu welchen ich mich mit Rücksicht auf das Entropieprinzip gezwungen sah, bedeuten vielfach auch an und für sich eine ganz entschiedene und wesentliche Verbesserung der Theorie; dies gilt insbesondere für das Gebiet der Elektrolyte und wohl auch für die elastischen Erscheinungen.

Die Gruppe der chemischen Erscheinungen wurde scharf herausgearbeitet und vollständig klargelegt, allerdings mußte gerade hier auch manches Hübsche und Originelle der ursprünglich Jaumann'schen Fassung fallen gelassen werden. Die Behandlung der Oberflächenspannungen gibt, als ein Plus gegenüber der Jaumann'schen, die Beeinflussung der Spannung durch das elektrische Feld. — Große Teile der Theorie konnten ganz ungeändert bleiben. Das so gewonnene Gleichungssystem, welches, was ich ausdrücklich betonen möchte, abgesehen von der Abspaltung der Gravitationsgleichungen, nicht mehr Gleichungsgruppen enthält wie das ursprüngliche Jaumann'sche, habe ich im zweiten Abschnitte an die Spitze des speziellen Teiles der Arbeit gestellt, aus ihm das Energieprinzip deduziert und in den folgenden Abschnitten die wichtigsten, durch die Abänderungen bedingten Folgerungen gezogen. In Artikel 23 wurde dann aus dem kompletten Gleichungssysteme reinlich die Differentialform des Entropieprinzips deduziert, womit das Hauptziel der Arbeit erreicht war.

Eine neuerliche Durchrechnung der Strahlungserscheinungen wurde in dieser Arbeit nicht gegeben, trotzdem die vorgenommenen Abänderungen auch nach dieser Richtung hin nicht ohne Einfluß sind. Sie ist unterblieben, einesteils weil an den wesentlichen Grundlagen der Jaumann'schen Strahlungstheorie nichts geändert wurde, andernteils aber auch, weil die Theorie gerade das mit dem Entropieprinzip so eng verknüpfte Gebiet der Strahlungsemission vorläufig noch nicht beherrscht, eine komplette Durchrechnung des gesamten Gleichungssystems vom strahlungstheoretischen Standpunkte also doch nur ein unvollkommenes Bild hätte geben können.

Es wurde jedoch in Artikel 24 nachgewiesen, daß sich Strahlungsemission und Differentialform des Entropiesatzes aufeinander im Rahmen der Jaumann'schen Theorie prinzipiell sehr gut abstimmen lassen und es wurden einige spezielle, vielleicht nicht ganz uninteressante Ansätze gegeben.

Im letzten Abschnitte habe ich schließlich gezeigt, daß die Jaumann'schen Gravitationsgleichungen zwar die exakte Gültigkeit der Differentialform des Entropieprinzips für die einzelnen Weltkörper nicht beeinträchtigen, jedoch für den Weltäther aufheben, was im engsten Zusammenhange mit der durch die Jaumann'sche Gravitationstheorie gewährleisteten, unbegrenzten Stabilität des Sonnensystems steht.

Auf Einzelheiten, sowie auf die Untersuchung der verschiedenen Materialfunktionen wurde, dem prinzipiellen Charakter dieser Arbeit gemäß, nur beispielsweise oder in kurzen Andeutungen eingegangen und es wurde darum auch das sehr interessante Nernst'sche Wärmetheorem hier nicht mitbehandelt. Spezialarbeiten wären da sehr erwünscht und könnten das vorliegende Gleichungssystem wesentlich fördern und vervollkommnen.

Ich darf vielleicht zum Schlusse noch die Bemerkung hinzufügen, daß ich bei der Druckfertigmachung dieser Arbeit, deren Anfänge um Jahre zurückreichen, durch meine am 1. Februar 1915 erfolgte neuerliche Einberufung zum Militärdienste unterbrochen wurde. Den ersten etwa nach Jahresfrist erhaltenen kurzen Urlaub benützte ich, um die Arbeit zum Abschlusse zu bringen. Vielleicht wird man es verzeihlich finden, wenn ich unter diesen Umständen an die Ausarbeitung insbesondere der Artikel 16 bis 25 nicht jene Sorgfalt wenden konnte, wie ich das selber gewünscht hätte.